PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 9 — 1. Mai 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 11 am 10. Mai 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

E. Nähring, Die Dispersion der Röntgenstrahlen. S. 401.

Originalmitteilungen:

P. Debye, Röntgeninterferenzen und Atomgröße. S. 419.

D. Vorländer, Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten. S. 428.

A. Smits und J. de Gruyter, Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs. S. 435.

E. Zinner, Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne. S. 440.

V. Pospíšil, Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes. S. 447.

K. Niemeyer, Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen. S. 451.

F. Charola, Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon. S. 457.

Besprechungen:

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. S. 464.

Berichtigung. S. 464.

Tagesereignisse. S. 464.

Personalien. S. 464.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dispersion der Röntgenstrahlen.

Von Erich Nähring.

Inhaltsübersicht.

I. Geschichtlicher Überblick.
II. Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex.
III. Theorie der Röntgendispersion.
IV. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen und ihr Vergleich mit der Theorie.
V. Literatur.

I. Geschichtlicher Überblick.

Schon gleich nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen, 1895, vermutete man, daß sie irgendwie dem gewöhnlichen optischen Licht ähnlich sein müßten. Gestützt wurden diese Vermutungen durch die Tatsache der geradlinigen Ausbreitung und der Unablenkbarkeit im magnetischen und elektrischen Feld. So lag der Gedanke nahe, auch bei ihnen die anderen Erscheinungen des Lichtes wie Brechung, Reflexion, Interferenz und Polarisation zu suchen. Schon Röntgen selbst versuchte die Brechung mittels Prismen aus Wasser, Schwefelkohlenstoff, Glimmer, Hartgummi und Aluminium nachzuweisen, aber er fand keine meßbare Ablenkung der Strahlen. Ebenso erging es anderen Forschern wie Chapman(2), C. G. Barkla(1), Webster und Clark (74). Da also jeder Nachweis der Brechbarkeit der Röntgenstrahlen fehlte, so nahm man die Geschwindigkeit derselben in allen Medien als gleich groß an. Inzwischen fanden zwar Walter und Pohl(73) u. a. die Beugung an Spalten, aber v. Laue und seinen Mitarbeitern blieb es vorbehalten, die Wellennatur der Röntgenstrahlen exakt nachzuweisen und eine genaue Wellenlängenmessung auszuführen. Auch theoretisch konnte v. Laue alle Interferenzerscheinungen erfassen. Es zeigte sich aber, daß die Lauesche Theorie nur als erste Annäherung zu betrachten ist. Eine Weiterführung der Theorie brachten in ihrer dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen C. G. Darwin (4) und etwas später P. P. Ewald (24). Ihre Untersuchungen ergaben, daß die Röntgenstrahlen in einem Medium mit einer Geschwindigkeit forteilen, die, wenn auch nur sehr wenig, von der Vakuumlichtgeschwindigkeit abweicht. Bei der Interferenz an Kristallen macht dies sich darin bemerkbar, daß die Braggsche Gleichung für verschiedene Ordnungen der Interferenz andere Werte ergibt. Experimentell war 1918 noch nichts über den Brechungsindex bekannt, auch reguläre Reflexion und Totalreflexion noch nicht gefunden. Einstein (18) weist zwar in diesem Jahre schon auf die Totalreflexion der Röntgenstrahlen auf Grund einer von Köhler entdeckten Erscheinung hin, aber es ist nicht bekannt, ob diesbezügliche Untersuchungen angestellt wurden. Da gelang es 1919 Stenström (68), die Abweichung vom Braggschen Gesetz experimentell nachzuweisen. Experimentell weitergeführt und

verbessert wurden seine Untersuchungen von Hjalmar (38). Im selben Jahre noch konnte Ewald (25, 26) zeigen, daß diese Abweichungen im Einklang mit seiner Theorie sind. Durch Messung der Abweichung vom Braggschen Gesetz war man nun in der Lage, den Brechungsindex für Röntgenstrahlen zu messen. So ist es ganz natürlich, daß zahlreiche Arbeiten darüber begonnen wurden und die Methode verbessert und die Meßgenauigkeit erhöht wurde. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchungen immer mehr, daß die Dispersion in eine Formel gebracht werden konnte, die ganz analog der Drude-Lorentzschen Dispersionsformel des sichtbaren Lichtes gebaut ist. Im Jahre 1922 entdeckte Compton (3) die Totalreflexion der Röntgenstrahlen. Damit war nun ein Mittel gegeben, den Brechungsindex auch amorpher Substanzen wie Glas leicht zu messen. 1925 konnten Siegbahn (65) und Hjalmar die anormale Dispersion nachweisen, und es zeigte sich, daß diese anderen Gesetzen wie die der gewöhnlichen Optik gehorcht. Kallmann-Mark (46, 47) und Kronig (49) stellten dann, gestützt auf Arbeiten von Heisenberg, Kramers u. a., eine andere Dispersionsformel auf, die allerdings noch der Prüfung bedarf. Inzwischen wiesen Larsson, Siegbahn und Waller (54) die Brechung an Prismen nach. Weiter gelang es Ehrenberg und Mark (23) den Brechungsindex durch Verbreiterung der Spektrallinien und Ehrenberg und Jentzsch (22) durch den reziproken Vorgang der Totalreflexion, durch den vom Spiegel ausgelösten Photostrom zu messen. Gerade in letzter Zeit sind sehr viele Arbeiten über Dispersion der Röntgenstrahlen von mittelharter Wellenlänge hinauf bis zu ganz weichen Röntgenstrahlen, bis zu 65 AE, nach den verschiedensten Methoden unternommen worden.

Im folgenden sollen nach Besprechung der einzelnen Untersuchungsmethoden die bis jetzt bestimmten Brechungsindizes mit den aufgestellten Theorien verglichen und erörtert werden.

II. Methoden zur Bestimmung des Brechungsindex.

Abweichung vom Braggschen Gesetz.

Die älteste Methode zur Bestimmung des Brechungsindex für Röntgenstrahlen ist die durch Bestimmung der Abweichung vom Braggschen Gesetz. Sie soll daher an erster Stelle besprochen werden.

In seiner Theorie der Röntgeninterferenzen nahm v. Laue die einzelnen schwingungsfähigen Gebilde, die Dipole, im Kristall als unabhängig voneinander schwingend an. Daraus ergibt sich die Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen im Medium als gleich mit der des Lichtes im Vakuum. Zu anderen Folgerungen kamen jedoch C. G. Darwin (4) und P. P. Ewald (24). Die Dipole werden nicht mehr als unabhängig voneinander schwingend angesehen, sondern die unter dem Einfluß der Primärwelle von jedem Dipol ausgehende Kugelwelle wirkt auf die Primärwelle wie auch auf die von anderen Dipolen ausgehenden Wellen in ganz bestimmter Weise ein. Dabei ändert sich die Phasenkonstante, d. h. die Geschwindigkeit der Röntgenwellen wird eine andere, was gleichbedeutend mit der Existenz eines Brechungsindex ist.

Eine unmittelbare Folge dieser Gedankengänge ist die Tatsache, daß eine bestimmte Netzebene nicht nur genau unter dem Braggschen Winkel ϑ_0 zu reflektieren vermag, sondern eine gewisse Anpassungsfähigkeit zeigt. Anschaulich werden diese Verhältnisse in den Ewaldschen Arbeiten durch Aufzeichnung des reziproken Gitters und der primären und reflektierten Strahlen dargestellt. Ewald (25) konnte zeigen, daß sich einseitig an den Braggschen Winkel ein Gebiet der Totalreflexion anschließt, wo sich also

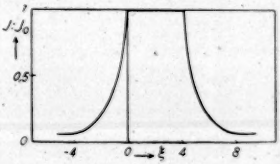


Fig. 1.

die gesamte Energie des auffallenden Primärstrahls in dem reflektierten in einem gewissen Winkelbereich wiederfindet; siehe Fig. 1.

Die Intensität des reflektierten Strahles ist in Bruchteilen der einfallenden Intensität als Funktion des Anregungsfehlers aufgetragen, und zwar ist dabei als Abszisse der dynamische Anregungsfehler

$$\xi = -\Omega \sin 2\vartheta_0 \Delta\vartheta$$

benutzt. Die Totalreflexion erstreckt sich dann von $\xi = 0$ bis $\xi = 4$.

Bei der Ausmessung der Spektrogramme vermißt man die Mitte der Linien und berechnet daraus den Winkel ϑ_m, der mit dem wahren Braggschen Winkel ϑ_0 durch folgende Gleichung zusammenhängt

$$\vartheta_0 = \vartheta_m + \frac{2}{\Omega \sin 2\vartheta_0},$$

wo Ω der sogenannte „dynamische Widerstand“

bedeutet. Dieser ist definiert durch

$$\Omega = \frac{N}{2\pi}\frac{m}{e^2}(\omega_j^2 - \omega_0^2).$$

Er ist also abhängig von der Anzahl N der Dipole im cm³, der Masse m und Ladung e der Dipole, der Eigenfrequenz ω_j und der Frequenz ω_0 der einfallenden Welle. Aus ϑ_m berechnet sich bekanntlich die Wellenlänge zu

$$\lambda_m = 2d\frac{\sin\vartheta_m}{n}\ (n = \text{Ordnung}).$$

Die wahre dem Winkel ϑ_0 entsprechende Wellenlänge ergibt sich dann zu

$$\lambda_0 = \lambda_m\left(1 + \frac{1}{\Omega\sin^2\vartheta_0}\right).$$

Die Korrektur, die an dem gemessenen λ_m anzubringen ist, nimmt also wegen $\sin^2\vartheta_0$ mit dem Quadrat der Ordnung der Reflexion ab.

Es ist nicht mehr $\lg\frac{\sin\vartheta_m}{n} = \text{const}$, sondern es wird

$$\lg\frac{\sin\vartheta_m}{n} = \text{const} - \frac{1}{An^2};\quad \left(A = \frac{\lambda_0^2}{4d^2}\cdot\Omega\right).$$

Wie Ewald (25, 26, 27) weiter zeigt, ist

$$\frac{\mu^2}{1-\mu^2} = -\frac{1}{2}\frac{1}{\sum 1/\Omega},$$

wo μ der Brechungsindex bedeutet. Setzt man $\mu = 1 - \delta$ und vernachlässigt man δ^2, so ergibt sich

$$\delta = -\sum'\frac{1}{\Omega_j} = -\frac{1}{\Omega}.$$

Man kann aus diesen Abweichungen direkt δ messen, eine Methode, die zuerst Stenström (68) angewendet hat. Er berechnet δ aus der Abweichung zwischen der ersten und n.ten Ordnung nach folgender Beziehung.

$$\delta = \frac{\frac{\sin\vartheta_1}{1} - \frac{\sin\vartheta_n}{n}}{\frac{1}{\sin\vartheta_1} - \frac{1}{n\sin\vartheta_n}}.$$

Genauere Messungen wurden gleich darauf von Hjalmar (38) angestellt, die die Richtigkeit der Stenströmschen Resultate ergaben.

Eine Verbesserung dieser Methode brachten Bergen-Davis (6, 7, 8, 9) und seine Mitarbeiter. Sie schliffen einen Kristall in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise an.

Der Kristall wird so gestellt, daß der einfallende Strahl mit der reflektierenden Netzebene den Braggschen Winkel φ und mit der Oberfläche den sehr kleinen Winkel ϑ bildet. Hierdurch wird die Abweichung recht stark vergrößert und dadurch der Messung leichter zugänglich.

Bei der Bestimmung der Abweichung geht nur die halbe Breite des Bereiches der Totalreflexion ein. Man kann aber auch durch die

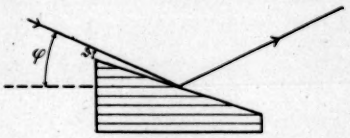


Fig. 2.

Gesamtbreite den Brechungsindex bestimmen, wie es W. Ehrenberg und H. Mark (23) getan haben. Sie maßen die Verbreiterung der an einem möglichst idealen Kristall reflektierten Strahlen und bestimmten daraus δ. Voraussetzung dieser Methode ist ein gut reflektierender Kristall ohne Mosaikstruktur.

Totalreflexion.

Die am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von δ ist die der Totalreflexion. Sie wurde zuerst 1922 von A. H. Compton (3) angewandt, und seitdem wurde die größte Anzahl der Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen nach ihr ausgeführt. Sie hat vor den anderen Methoden den Vorzug, daß sie die genauesten Resultate bei den geringsten experimentellen Schwierigkeiten ergibt. Sie soll daher an dieser Stelle ausführlicher als die anderen Methoden besprochen werden.

Die theoretischen Voraussetzungen sind ganz die der gewöhnlichen Optik. Es ist auch hier $\frac{\cos\vartheta}{\cos\vartheta'} = \mu$, wobei man bedenken muß, daß hier für den in der Optik üblichen Einfallswinkel der Glanzwinkel gesetzt ist. Der Grenzwinkel der Totalreflexion beträgt dann $\cos\vartheta_0 = \mu = 1 - \delta$. Umformung dieses Ausdruckes und Vernachlässigung der sehr kleinen Größe δ^2 ergibt für δ

$$\delta = \tfrac{1}{2}\sin\vartheta_0^2.$$

Da die Abweichung des Brechungsindex von Eins für mittelharte Strahlen in der Größenordnung 10^{-6} liegt, so beträgt ϑ_0 nur einige Minuten, weshalb man auch setzen kann

$$\delta = \tfrac{1}{2}\vartheta_0^2.$$

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß das Medium durchsichtig ist, d. h. für Röntgenstrahlen nur sehr geringe Absorption besitzt. Wie weit diese Voraussetzung erfüllt ist, werden wir im nächsten Abschnitt sehen.

Die Versuchsanordnung ist im allgemeinen folgende.

Ein schmales Bündel Röntgenstrahlen wird an einem Kristall monochromatisiert und dann an einem Spiegel, dessen δ gemessen werden soll, unter verschiedenen Winkeln reflektiert. Von einem bestimmten Winkel an, eben dem Grenzwinkel der Totalreflexion, wird die Intensität des reflektierten Strahles fast Null sein. Zur Registrierung des Intensitätsabfalls benutzt man eine photographische Platte oder eine Ionisationskammer. Bei ersterer Methode läßt sich aus den meßbaren Entfernungen der Grenzwinkel leicht bestimmen, während man bei der Messung mittels Ionisationsstromes eine Vorrichtung anbringen muß, die auch kleinste Drehungen des Spiegels genau abzulesen gestattet. Man macht dies tunlichst so, indem man den Spiegel an einem langen drehbaren Arm befestigt, dessen Drehungen mittels Mikroskop und Skala abgelesen werden können. Obacht ist zu geben, daß die Drehachse des Spiegels auch wirklich mit der Achse dieses Armes zusammenfällt und der Röntgenstrahl genau über die Drehachse geht. Das gleiche gilt natürlich auch für die photographische Methode. Fig. 3 zeigt die Anordnung.

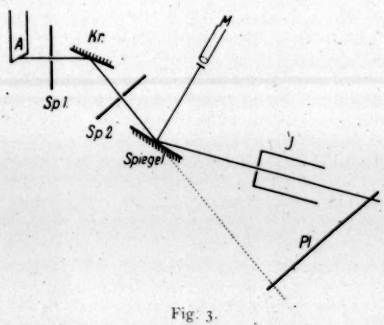


Fig. 3.

Die Messung mittels Ionisationsstromes hat den Vorteil, daß man den genauen Intensitätsverlauf auch in der Nähe des Grenzwinkels erfassen kann, was bei Medien mit Absorption von ausschlaggebender Bedeutung ist, wie weiter unten gezeigt wird. Natürlich ist dazu auch die photographische Methode geeignet, aber doch langwieriger und umständlicher.

Bei der Messung verfährt man nun so, indem man den Spiegel um einige Sekunden dreht, eine photographische Aufnahme macht oder ionometrisch die reflektierte Intensität bestimmt. Bei Anwendung der photographischen Methode jedoch ist es besser, den Spiegel kontinuierlich mittels Uhrwerk zu drehen. Auf der Platte macht sich dann der Grenzwinkel als mehr oder minder scharfe Kante bemerkbar. Die Intensität der reflektierten Strahlen ist im allgemeinen so stark, daß sie bei einigermaßen adaptiertem Auge auf dem Leuchtschirm sichtbar wird. Man kann den Spiegel dann so drehen, daß der reflektierte Strahl um weniges unterhalb des Grenzwinkel

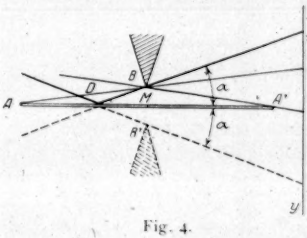


Fig. 4.

liegt und dann den Spiegel um einen kleinen Bereich von dieser Stellung an drehen. Dadurch wird die Expositionszeit bedeutend verringert. Bei Messung oberhalb 2 A.E. macht sich die Absorption in der Luft sehr störend bemerkbar, weshalb es zweckmäßiger ist, die ganze Anordnung ins Vakuum zu bringen, was bei den ganz langwelligen Röntgenstrahlen unerläßlich ist. Hierzu eignen sich sehr gut die verschiedensten Typen der Vakuumspektrographen.

Eine etwas abgeänderte Anordnung ist von Linnik und Laschkarew (58) getroffen, Fig. 4. Sie verwenden kein schmales Röntgenbündel, sondern lassen ein divergentes Strahlenbündel auf den feststehenden Spiegel fallen. Als Spalt wirkt nur eine Schneide, die vor der Mitte des Spiegels angebracht ist. Außerhalb cc' werden nur Strahlen gelangen, die vom Spiegel reflektiert werden. Die Genauigkeit wird noch erhöht, wenn man die ganze Anordnung um 180° drehen kann. Der Grenzwinkel ergibt sich dann zu $\vartheta_0 = \frac{l}{2d}$, wo $l = pp'$ und d die Entfernung der Platte vom Spalt bedeuten. Diese Anordnung entspricht ganz der des Seemannschen Schneidenspektrographen, weshalb man diesen auch ohne weiteres verwenden kann, wie es neuerdings M. Schön (64) und auch Verf. getan haben.

Weiter läßt sich der Grenzwinkel bestimmen, wenn man mit zwei Spiegeln arbeitet, die einander parallel in den Strahlengang gestellt sind, eine Anordnung, wie sie von W. Linnik, W. Laschkarew, S. Hertzrücken (57) und unabhängig von ihnen vom Verf. benutzt wurde

Doch erreicht diese Methode nicht den Grad der Genauigkeit der anderen, da es sehr schwer ist, die Spiegel genau parallel zu stellen. Eine interessante Anwendung der letzten Methode machten F. Jentzsch und E. Nähring (43), indem sie ein Röntgenbündel total an einem Glasrohr reflektieren ließen und die Intensität in einer Ionisationskammer bestimmten, einmal mit einem zwischen Röntgenrohr und Ionisationskammer gestellten Glasrohr, das andere Mal ohne dasselbe. Es ergab sich dabei im ersten Falle eine zwei- bis dreifache Intensitätssteigerung, doch nur dann, wenn das Glasrohr gerade war. Die Anordnung

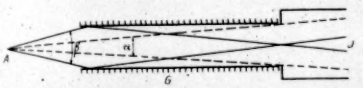


Fig. 5.

zeigt Fig. 5. Doch zur Bestimmung des Brechungsindex reicht die Genauigkeit dieser Anordnung nicht aus.

Bei Messung der Dispersion kommt es aber nicht darauf an, den Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge zu bestimmen, sondern es interessiert vielmehr sein ganzer Verlauf in Abhängigkeit von λ, besonders aber in der Nähe einer Absorptionskante. Diesen Verlauf durch eine einzige Aufnahme zu erhalten, ermöglicht die Anordnung von J. A. Prins (62, 63). Sie ist ähnlich der Methode der gekreuzten Prismen der Optik. Die Strahlung wird an einem Kristall zerlegt und dann an einem Spiegel reflektiert, der senkrecht zum Kristall steht, siehe Fig. 6.

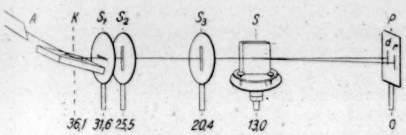


Fig. 6.

Die für jede Wellenlänge verschiedene Entfernung dr ergibt, durch die Entfernung Spiegel—Platte dividiert, den Grenzwinkel der Totalreflexion für die betreffende Wellenlänge. Doch bedarf es hier recht langer Expositionszeiten, aber dennoch sind die Vorzüge dieser Methode bedeutend.

Auch durch Verschwinden der von einem gewöhnlichen Gitter gebeugten Röntgenstrahlen läßt sich der Grenzwinkel bestimmen. Wie Compton zuerst gefunden hat, werden die Röntgenstrahlen an einem gewöhnlichen Strichgitter gebeugt, wenn sie tangentiell, noch innerhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion, auf das Gitter fallen. Neben dem reflektierten Strahl erhält man zu beiden Seiten die an dem Gitter gebeugten Strahlen, das innere und das äußere Beugungsspektrum. Bei Steigerung des Glanzwinkels verschwinden zuerst die äußeren Beugungsspektren höherer Ordnung usw., bis das äußere Spektrum ganz verschwunden ist, sobald der Grenzwinkel der Totalreflexion erreicht ist. Hieraus läßt sich also bei sukzessiver Drehung des Gitters der Grenzwinkel bestimmen, eine Methode, die Thibaud (69, 70) bei der Bestimmung des Brechungsindex für Wellenlängen bis 65 A.E. angewendet hat.

Bei den bisher beschriebenen Anordnungen wurden die Röntgenstrahlen an einem ebenen Spiegel reflektiert. Wie Kellermann (71) zeigt, lassen sich zur Reflexion auch Zylinderspiegel verwenden. Ein nahezu paralleles Bündel fällt auf den Spiegel mäßiger Krümmung. Auf einer senkrecht zum vorbeigehenden Strahl aufgestellten photographischen Platte sieht man den durch den Primärstrahl bedingten Schwärzungsstrich durch Totalreflexion am Zylinderspiegel verbreitert. Diese Verbreiterung ist abhängig von dem Abstand q der Platte von der Zylinderachse, dem Radius r des Zylinders und dem gesuchten Grenzwinkel ϑ_0. Formelmäßig dargestellt ergibt sich die Verbreiterung zu

$$p = 2q\vartheta_0 + {}^3/_2 r\vartheta_0^2 - \frac{r}{8}\vartheta_0^4 \ldots$$

Die Bestimmung des Brechungsindex durch den Grenzwinkel der Totalreflexion setzt voraus, daß das Medium für die betreffende Strahlung durchsichtig ist. Nur dann ergibt sich nach den Fresnelschen Reflexionsformeln ein steiler Intensitätsabfall an diesem Grenzwinkel. Sobald aber die Absorption größer wird, wird auch diese Grenze verwaschener. Um diesen Vorgang rechnerisch zu erfassen, genügen nicht mehr die einfachen Fresnelschen Formeln, sondern sie müssen durch die der Metalloptik ersetzt werden, in die neben dem Brechungsindex auch noch der Absorptionskoeffizient eingeht.

Für Röntgenstrahlen sind die Medien aber keineswegs so durchlässig, wie es etwa Glas für gewöhnliche Lichtstrahlen ist, andererseits sind die Metalle aber wieder durchlässiger für Röntgenstrahlen als für letztere. Im Gebiet der Röntgenstrahlen werden wir uns in einem Gebiete bewegen, das zwischen dem für sichtbare Strahlen durchlässigen und ganz undurchlässigen Gebiet liegt. Bei Röntgenstrahlen werden wir streng genommen garnicht von einer Grenze der Totalreflexion sprechen dürfen. Diese Vermutung ist schon frühzeitig aufgetaucht und experimentell auch bestätigt worden. Prins u. a.

ersetzten schon die Fresnelschen Formeln durch die der Metalloptik. Eine besonders einfache Formel, nach der sich leicht die Reflexion für jeden Reflexionswinkel berechnen läßt, ist von F. Jentzsch (41) aufgestellt und auch experimentell quantitativ von F. Jentzsch und E. Nähring (45) bestätigt worden. Im folgenden soll daher näher auf diese Formeln eingegangen werden.

Wie schon erörtert, ist die Absorption bei dem Verlauf des Intensitätsabfalls an der Grenze der Totalreflexion zu berücksichtigen. Man genügt dieser Bedingung, indem man wie in der Optik den Brechungsindex komplex ansetzt. In der Form $s = n - i\varkappa$, wo n der gewöhnliche Brechungsindex und $\varkappa$ der wellenoptische Absorptionsindex bedeuten.

Bildet man das Verhältnis der reflektierten Intensität zur einfallenden, und zwar parallel zur Einfallsebene, so ergibt sich nach Fresnel

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{n^2\cos\varphi - \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}{n^2\cos\varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi}}$$

(φ = optischer Einfallswinkel)
($\vartheta = 90 - \varphi$).

Die Einführung des komplexen Brechungsindex ergibt dann unter Vernachlässigung der quadratischen Glieder von δ und der Gleichsetzung von $\operatorname{tg}\vartheta = \sin\vartheta = \vartheta$ den Ausdruck

$$R = \frac{R_p}{E_p} = \frac{1 - a\varrho + a^2/_2}{1 + a\varrho + a^2/_2},$$

wobei bedeuten R das Verhältnis der reflektierten Intensität zur einfallenden und a ein Wert, der gegeben ist durch

$$a^2/_2 = \varrho^2 - 1 + \sqrt{(\varrho^2 - 1)^2 + k^2}.$$

ϱ ist das Verhältnis des Glanzwinkels zum Grenzwinkel $\varrho = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \frac{\vartheta}{\sqrt{2\delta}}$

$$\delta = 1 - n$$

$$k = \frac{\varkappa}{\delta}.$$

$\varkappa$, der wellenoptische Absorptionskoeffizient, hängt mit dem geometrischen Absorptionskoeffizienten durch $\varkappa = \frac{\mu \cdot \lambda}{4\pi}$ zusammen.

Diese Formeln wurden vom Verf.[1]) (45) an Silber mit *WoL*, *CuK* und *CrK*-Strahlungen quantitativ geprüft. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergab sich die quantitative Übereinstimmung des Experimentes mit der Theorie, siehe Fig. 7. Die Abhängigkeit der Reflexionskurven von der Wellenlänge zeigt Fig. 8.

Der Intensitätsabfall wird flacher, je größer die Wellenlänge ist, und von einer bestimmten Wellenlänge an beginnt die Reflexionskurve schon von der Nullstellung an allmählich zu sinken.

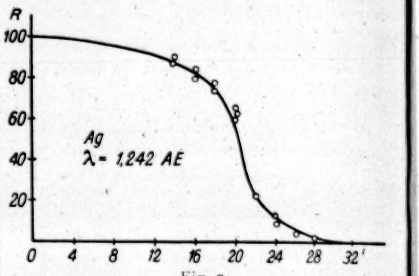


Fig. 7.

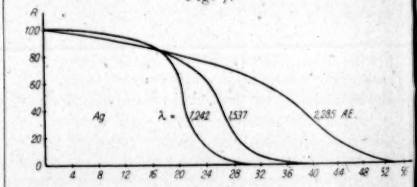


Fig. 8.

Wir sehen aber auch, daß ziemlich beträchtliche Reflexion noch außerhalb des Grenzwinkels stattfindet.

Berechtigt ist nun die Frage: Kann man denn überhaupt den Brechungsindex durch Totalreflexion bestimmen? Bei der kürzesten Wellenlänge ohne Zweifel, denn hier wirkt sich der Intensitätsabfall nur in einem sehr kleinen Winkelbereich aus, der kleiner als der Genauigkeitsbereich ist. Jedoch bei mittelharter Strahlung ist es nicht immer erlaubt. Forster (31) konnte zwar zeigen, daß das Auge automatisch auf die Wendetangente der Reflexionskurve einstellt und daß die Abweichung von dem wirklichen Grenzwinkel nur klein ist, jedenfalls kleiner als die Meßgenauigkeit. Wie weit aber dies für längere Wellenlänge, etwa von 1,9 A. E. an gültig ist, bedarf noch der Prüfung. Die genaueste Methode ist jedenfalls die Bestimmung der ganzen Reflexionskurve, was bei langwelligen Röntgenstrahlen unerläßlich ist, wie Messungen von Thibaud z. B. zeigen.

Da die Röntgenstrahlen bekanntlich eine rund 1000 mal kleinere Wellenlänge haben als das optische Licht, so werden für Röntgenstrah-

1) Diese Untersuchung wie auch die über den Brechungsexponenten der Schott-Gläser und über Reflexion an Glasröhren wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft ausgeführt, weshalb ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

len auch die bestpolierten Spiegel rauh sein, d. h. man dürfte keine reguläre, sondern nur diffuse Reflexion erwarten. Für Röntgenstrahlen müßten schon Unebenheiten molekularer Größe störend wirken. Wie aber F. Jentzsch (42) zeigt, ist ein Spiegel für Röntgenstrahlen bei tangentiellem Einfall noch dann brauchbar, wenn er es für optisches Licht bei senkrechtem Einfall ist.

Die Rauhigkeit h, d. h. der größte Abstand der höchsten und tiefsten Spiegelstellen voneinander senkrecht zur Oberfläche ist mit der maximalen Wegdifferenz Δ zweier reflektierten Strahlen durch folgende Beziehung verknüpft

$$\Delta = 2\,h \sin\vartheta .$$

Nach F. Jentzsch muß zum Zustandekommen einer scharfen Abbildung $\Delta \leq \frac{\lambda}{4}$ sein. Daraus ergibt sich, daß der Spiegel noch bis zu einem Winkel von $\sin\vartheta = \frac{\lambda}{8\,h}$ regulär reflektiert.

Nun hat aber Millikan im äußersten Ultraviolett Reflexionsgitter bei fast senkrechtem Strahleneinfall bis zu $\lambda = 144$ A. E. verwenden können. Es ergibt somit für die Rauhigkeit seines Spiegels

$$h \leq \frac{\lambda}{8}\,; \quad h \leq 18 \text{ A. E.}$$

Nimmt man diese Rauhigkeit als gegeben an, so ergibt sich für $Cr K_\alpha$ ($\lambda = 2{,}3$ A. E.) der Grenzwinkel der regulären Reflexion aus $\vartheta > \frac{\lambda}{8\,h}$ zu $\vartheta > 50'$, Werte, die oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion liegen. Bei der Ableitung der Formel war als Voraussetzung das Zustandekommen der Reflexion allergrößte Schärfe angenommen. Läßt man diese fallen, so kommt man zu Winkeln von rund 2^0.

Nach diesen Gedankengängen scheint also die reguläre Reflexion für Röntgenstrahlen bei den für die Totalreflexion in Frage kommenden Winkeln gesichert. Allerdings bedarf es noch einer genauen Nachprüfung der Formel von Jentzsch, aber es ist kaum anzunehmen, daß sich erhebliche Differenzen zeigen werden.

Photostrom.

Des reziproken Vorganges der Totalreflexion, der Messung der absorbierten Energie, zur Bestimmung des Brechungsindex bedienten sich W. Ehrenberg und F. Jentzsch (22).

Fällt ein Röntgenstrahl auf einen Metallspiegel, so wird die von ihm absorbierte Energie Photoelektronen auslösen, während bei Totalreflexion der Photostrom verschwinden muß. Ehrenberg und Jentzsch bestimmten die Intensität des ausgelösten Photostromes in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlen zum Spiegel. Der Metallspiegel befand sich in der Mitte eines Messingtopfes und war leitend mit ihm verbunden und auf — 200 Volt aufgeladen. Mittels eines Elektrometers wurde die Aufladung einer isoliert in den Messingtopf hineinragenden Elektrode gemessen. Die erhaltenen Kurven, Fig. 9, zeigen ein scharfes

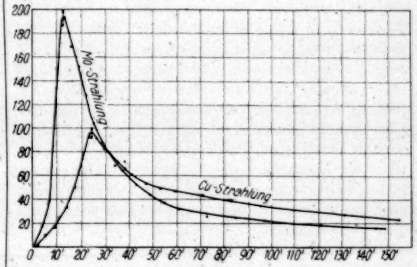


Fig. 9.

Maximum, das ziemlich gut mit dem theoretischen und dem aus anderen Methoden bestimmten Grenzwinkel übereinstimmt.

Die Brechung am Prisma.

Wie schon oben erwähnt, suchten schon Röntgen u. a. die Brechung am Prisma. Sie benutzten Prismen vom brechenden Winkel von etwa 30^0. Aber es gelang ihnen nicht, eine Ablenkung positiv nachzuweisen. Da sie ihre Prismen in symmetrischer Stellung benutzten, also die Ablenkung ein Minimum war, so ist wegen der äußerst geringen Abweichung des Brechungsindex von Eins ihr negatives Resultat nur zu verständlich.

Gestützt auf Rechnungen von Waller unternahmen 1924 Larsson, Siegbahn und Waller (54) nochmals diese Untersuchungen. Im Gegensatz zu den früheren Forschern benutzten sie die Prismen in solcher Stellung, daß die Ablenkung ein Maximum sein mußte, was sie dadurch erreichten, daß sie den Strahl streifend auffallen ließen und Prismen mit großem brechenden Winkel benutzten. Auf der hinter dem Prisma aufgestellten photographischen Platte zeigten sich dann auch wirklich neben dem direkten Strahl die abgelenkten. Doch ist diese Methode lange nicht so genau wie die der Totalreflexion, vor allem bedarf es hier wegen der starken Absorption recht langer Belichtungszeiten, so daß diese

Methode zur Bestimmung des Brechungsindex wohl nur in seltenen Fällen in Frage kommt.

Genauer jedoch ist die Verwendung des Ionisationsspektrometers zur Messung des Ablenkungswinkels des gebrochenen Strahles, eine Anordnung, wie sie zuerst von Bergen Davis und C. M. Slack (9) benutzt wurde. Man schaltet hier einfach das Prisma in den Strahlengang vor den Kristall. Um wieder Reflexion zu erhalten, muß man den Kristall nachdrehen. Der Winkel, um den man nachgedreht hat, ist dann ein Maß für den Brechungsindex. Auf diese Weise wurde der Brechungsindex für ein Kupferprisma für CuK_α und CuK_β bestimmt. Es zeigte sich aber, daß eine Verschiebung auch schon durch unsymmetrische Absorption eintritt, die einen Brechungsexponenten vortäuscht. Um diesen Fehler zu eliminieren, benutzten Bergen Davis und C. M. Slack (9,66) bei ihren weiteren Versuchen das Doppelröntgenspektrometer. Hier wird das Prisma in symmetrischer Stellung in den Strahlengang zwischen die beiden

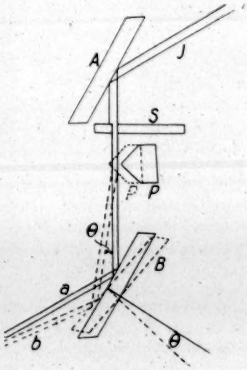


Fig. 10.

Kristalle gebracht und wiederum die Ablenkung durch die Drehung des zweiten Kristalls gemessen. Fig. 10 gibt eine schematische Zeichnung dieser Versuchsanordnung wieder.

Diese Methode ist bei weitem genauer als die photographische. Davis und Slack geben als Genauigkeit etwa 5 Proz. an, wobei sie den Winkel, um den sie den Kristall drehen mußten, um 0,1″ genau ablesen konnten. Der entstehende Fehler liegt in der Bestimmung des brechenden Winkels und in der Schwierigkeit, das Prisma genau symmetrisch zum Strahl zu stellen. Fig. 11 gibt eine durch Brechung an einem Aluminiumwürfel erhaltene Kurve wieder.

A ist die direkte ohne Prisma erhaltene Kurve, während B sich nach Einschalten des Prismas ergibt.

Aus der Verschiebung ϑ des Maximums erhält man dann δ durch die Beziehung $\delta = -\frac{1}{2}\vartheta \operatorname{ctg} \frac{R}{2}$, wo R der brechende Winkel bedeutet.

Ein Blick auf Fig. 11 zeigt, daß die Halbwertsbreite beider Kurven dieselbe ist. Bei der

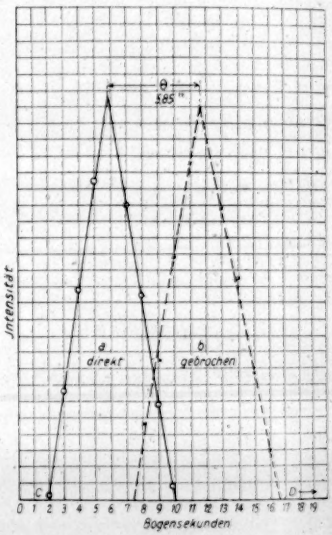


Fig. 11.

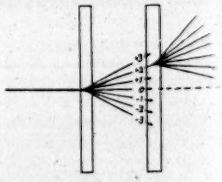


Fig. 12.

Untersuchung an einem Prisma mit körniger Substanz aber zeigte sich, daß die Kurven stark verbreitert wurden, um 50—60″, je nach der Prismenstellung. Der Grund dafür ist nach C. M. Slack und R. v. Nardroff (60) darin zu suchen, daß ein paralleles Bündel durch jedes

kleinste Element, das kugelförmig vorausgesetzt sei, gestreut wird, wie Fig. 12 zeigt.

Jeder so gebeugte Strahl wird an benachbarten Körnchen in derselben Weise gestreut usw., was als Endeffekt eine verbreiterte Reflexionskurve ergibt, siehe Fig. 13. Nach v. Nardroff

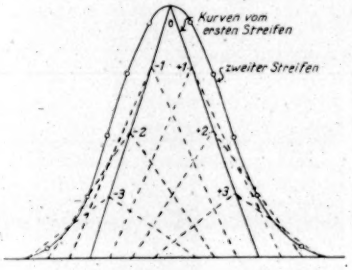


Fig. 13.

beträgt für einen Strahl, von der Breite W nach Passieren des brechenden körnigen Materials die Breite

$$W = (w_0 + 2\alpha_0^2)^{1/2},$$

wo $$\alpha_0 = 2\delta \left| n \log \frac{2}{\delta} + 1 \right|^{1/2} \text{ ist}$$

(n = Anzahl der brechenden Kugeln).

Kennt man die Gesamtmasse, so kann man aus w und dieser die Größe der Teilchen bestimmen. So ergab sich bei der Brechung an körnigem Graphit nach den Untersuchungen von Slack und v. Nardroff ein mittlerer Teilchendurchmesser von 0,0035 cm.

III. Theorie der Röntgendispersion.

Die erste Theorie der Röntgendispersion wurde von C. G. Darwin (4) und P. P. Ewald (24) gegeben. Ihr, wie allen Dispersionstheorien, liegt folgender Gedankengang zugrunde.

Um zu der Beziehung zwischen Strahlung und Materie zu kommen, wie sie das Experiment gezeigt hat, denkt man sich das Atom durch Oszillatoren ersetzt, die, quasielastisch an ihre Ruhelagen gebunden, unter dem Einfluß der primären Welle in gezwungene Schwingungen geraten und Kugelwellen aussenden. Durch Interferenz dieser sekundären Wellen mit der primären entsteht eine neue Welle mit veränderter Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also das, was wir als Brechungsindex bezeichnen.

Die mathematische Entwicklung dieses Gedankenganges führt zu der bekannten klassischen Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \sum_j \frac{N e_j^2}{\pi m_j} \frac{f_j}{\nu_j^2 - \nu^2},$$

wo N die Anzahl der Oszillatoren in cm³, e und m ihre Ladung und Masse, ν_j ihre Eigenfrequenz und ν die Frequenz der Primärwelle bedeuten.

Die Eigenfrequenz wird im optischen Gebiet gleich der einer Absorptionslinie gesetzt. Weiter geht noch der Faktor f_j ein, der die Anzahl der Dispersionselektronen mit der Eigenfrequenz ν_j angibt, eine Größe, die in der klassischen Theorie nicht bestimmbar ist. Im Nenner müßte eigentlich noch die sogenannte Dämpfungskonstante $i\gamma\nu$ stehen, die aber nur in unmittelbarer Nähe einer Absorptionskante von Bedeutung ist.

Da für Röntgenstrahlen der Brechungsindex nur sehr wenig von Eins abweicht, so kann $n^2 - 1 = 2(n-1) = -2\delta$ gesetzt werden. Setzt man weiter für ν_j die Frequenz der Absorptionskante und für f_j die Anzahl Elektronen der betreffenden Schale, so ergibt sich die klassische Dispersionsformel für Röntgenstrahlen zu

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m} \sum Z_j \frac{1}{\nu_j^2 - \nu^2}$$

(e und m Daten des Elektrons).

In einem Gebiet hinreichend weit von einer Absorptionskante entfernt, kann man ν_j gegen ν vernachlässigen und man erhält

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{NZ}{\nu^2} = \frac{e^2}{2\pi m} NZ\lambda^2.$$

Eine Umformung ergibt

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \frac{L \cdot s}{A} Z\lambda^2 = 2{,}7 \cdot s \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Es ist hier N, die Anzahl der Atome in cm³, ersetzt durch

$$\frac{\text{Loschmidtsche Zahl } L \cdot \text{Dichte } s}{\text{Atomgewicht } A}.$$

Die Berechtigung der Gleichsetzung von $f_j = Z_j$ ergibt sich aus der Quantentheorie der Dispersion. Sie führt formal zu derselben Gleichung, nur muß man hier die Eigenfrequenz des Oszillators ersetzen durch die Sprungfrequenz des Überganges von einem Zustand i in den Zustand j_i. Unter Einführung des Wahrscheinlichkeitsfaktors A_j für den Übergang $i \to j$ und der Einsteinschen statistischen Gewichte g_i und g_j der Quantenzustände i und j erhält man die quantentheoretische Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = \frac{e^2}{\pi m} \sum_j N_j \sum_i \frac{A_{ij} \frac{g_i}{g_j} \tau_{ij}}{\nu_{ij}^2 - \nu^2}.$$

τ_{ij} bedeutet die klassisch berechnete Abklingungszeit des Oszillators.

$$\tau_{ij} = \frac{3mc^2}{8\pi^2 e^2 \nu_{ij}^2}.$$

Es ergibt sich dann

$$f_{ij} = A_j^i \frac{g_i}{g_j} \frac{\tau_{ij}}{3}.$$

Die Ableitung dieser Formel ist in allen größeren Lehr- und Handbüchern zu finden, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Berücksichtigen wir die Tatsache, daß sich im Gebiet der Röntgenstrahlen die Atome im Normalzustand i befinden, und betrachten wir ein Gebiet hinreichend weit von einer Absorptionskante entfernt, so wird obige Formel zu

$$n - 1 = -\frac{e^2 N}{2\pi m \nu^2} \sum A_j^i \frac{\tau_{ij}}{3} \frac{g_i}{g_j} = -\frac{\pi^2 N}{2\pi m \nu^2} \sum f.$$

Nach dem sogenannten f-Summensatz von H. Kuhn und W. Thomas ist aber $\Sigma f = Z$, so daß wir schließlich erhalten

$$1 - n = \delta = \frac{e^2}{2\pi m} \cdot \frac{Z}{\nu^2} = 2{,}7 \cdot s \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Wir sehen, daß diese quantentheoretisch gewonnene Formel im Einklang mit der klassischen Dispersionsformel ist, weshalb also die für das Röntgengebiet gemachte Umformung der optischen Dispersionsformel berechtigt war.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir uns in einem Gebiet bewegt, das weit von einer Absorptionskante entfernt war. Bei Annäherung an sie wird sich ihre Frequenz bemerkbar machen, und wir müssen ihrem Einfluß Rechnung tragen. Die klassische Betrachtung führt in diesem Falle zu

$$\delta = \frac{Ne^2}{2\pi m} \sum \frac{Z_j}{\nu_j^2 - \nu^2},$$

wo für ν_j die Frequenz der Absorptionskante einzusetzen wäre. Dies ist aber nicht streng gültig, weil bekanntlich die Absorptionskante nicht einer Absorptionslinie im Optischen entspricht. Aus der Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums weiß man, daß sich an die Absorptionskante eine kontinuierliche Folge von Absorptionsfrequenzen anschließt. Die Quantentheorie der Dispersion fordert, daß die sogenannten Ersatzoszillatoren kontinuierlich über den ganzen Frequenzbereich von $\nu = \nu_j$ bis $\nu = \infty$ verteilt werden. Eine solche Verteilung haben H. Kallmann und H. Mark (46, 47) und später R. de L. Kronig (49) angenommen. Unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten kommen sie zu einer Verteilung, die proportional $\frac{1}{\nu^3}$ ist. Es ergibt sich dann nach Kallmann-Mark folgende Dispersionsformel

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m} \sum_1^Z Z_j \left(\frac{1}{\nu^2} + \frac{\nu_j^2}{\nu^4} \ln \left(\frac{\nu_j^2 - \nu^2}{\nu_j^2} \right) \right).$$

Für große Frequenzen geht diese Formel in die schon abgeleitete

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m \cdot \nu^2} \cdot \Sigma Z$$

über.

Bei Betrachtung der Dispersionskurven nach Drude-Lorentz und Kallmann-Mark sieht man folgendes, Fig. 14.

Während in der Nähe einer Absorptionskante δ nach Drude-Lorentz rapide ansteigt und jenseits der langwelligen Seite von $-\infty$ wieder zu steigen beginnt, fällt nach Kallmann-Mark

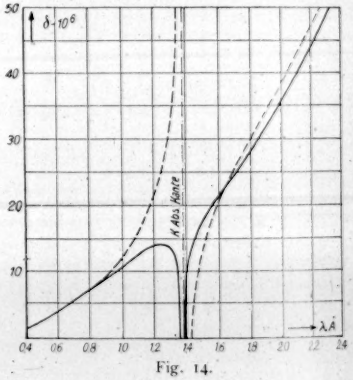


Fig. 14.

δ auf beiden Seiten der Kante auf $-\infty$. In der Kante selbst werden beide Formeln unbestimmt. Man darf in der Kante selbst die Dämpfung nicht mehr vernachlässigen. Im Gebiet weit von der Kante fallen beide Kurven zusammen, wie ja auch schon die Formeln zeigen.

Durch das Experiment ist, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, die Kallmann-Mark-Formel, wenn auch nicht quantitativ, so doch aber qualitativ bestätigt worden. Sie soll daher näher betrachtet werden, und zwar in der übersichtlicheren Form von J. A. Prins (63).

Für mehrere Oszillatoren $(N_j; \omega_j)$ lautet die Dispersionsformel, wie oben gezeigt

$$n - 1 = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + k\omega i}.$$

wo k die Dämpfung angibt. Setzt man den Brechungsindex komplex an $n = 1 - \alpha - \beta i$ an, so ergibt die Trennung des reellen Bestandteils vom imaginären

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j(\omega^2 - \omega_j^2)}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2\omega^2}$$

$$\beta = \frac{2\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j k\omega}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + k^2\omega^2}.$$

Nehmen wir nun weiter mit Kallmann-Mark das $\frac{1}{r^3}$-Verteilungsgesetz der Oszillatoren an, so erhält man bei Berücksichtigung der K-Absorption schließlich für beide Koeffizienten für die langwellige Seite:

$$\alpha_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{1}{\omega_k^2} \frac{1}{x^2} \left[1 + \frac{\ln(1 - x^2)}{x^2}\right]$$

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{\varkappa}{\omega_k^2} \frac{1}{x^3} \left[\frac{2 - x^2}{1 - x^2} + \frac{2\ln(1 - x^2)}{x^2}\right]$$

für die kurzwellige Seite:

$$\alpha_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{1}{\omega_k^2} \frac{1}{x^2} \left[1 + \frac{\ln(x^2 - 1)}{x^2} - \frac{2\pi\varkappa}{x^3}\right]$$

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2 N_k}{m} \frac{1}{\omega_k^2} \left[\left[\frac{x^2 - 2}{x^2 - 1} + \frac{2\ln(x^2 - 1)}{x^2}\right] \frac{\varkappa}{x^3} + \frac{\pi}{x^4}\right]$$

wobei $\frac{\omega}{\omega_k} = x$ und $\varkappa = \frac{k}{\omega_k}$ gesetzt werden. Dazu sind dann noch die entsprechenden Ausdrücke für die L-Absorption zu addieren. Für ein Gebiet weit von der Kante entfernt sind die Elektronen als frei zu betrachten, und man erhält auch hier dann die bekannte Formel

$$\alpha = \delta = 2{,}7 \cdot s \cdot \frac{Z}{A} \lambda^2 \cdot 10^{-6}.$$

Der Dämpfungsfaktor $\varkappa = \frac{k}{\omega_k}$ hat nur eine Bedeutung in allernächster Nähe der Kante selbst, und man kann ihn im allgemeinen vernachlässigen. Man erhält dann an der kurzwelligen Seite für β_k

$$\beta_k = \frac{2\pi e^2}{m} \frac{N_k \omega_k^2}{\omega^4} = 1{,}40 \cdot 10^{-13} \frac{\lambda^4}{\lambda_k^2} \cdot N_k.$$

Daraus ergibt sich der Absorptionskoeffizient zu

$$\mu_k = \frac{2\omega\beta_k}{c} = a \cdot \frac{\lambda^3}{\lambda_k^2} N_k.$$

Diese Formel gibt den experimentellen Absorptionskoeffizienten wieder; doch wird die Übereinstimmung mit dem Experiment noch eine bessere, wenn man für Z_k nicht Zwei, sondern eine kleinere Zahl setzt, eine Bedingung, die auch für die Dispersionselektronen gilt, wie R. de L. Kronig und H. A. Kramers (50) näher ausgeführt haben. Natürlich gilt auch für die L-Elektronen Entsprechendes.

Nach P. P. Ewald (24, 25, 26, 27, 28) darf man aber nur bei amorphen und mikrokristallinen Substanzen von einem Brechungsindex als Materialkonstanten reden. Bei Kristallen jedoch ist dies nicht mehr ohne weiteres erlaubt. Sobald ein Kristall unter dem Braggschen Winkel reflektiert, wird die Wechselwirkung der Dipole eine andere sein und es wird ein anderer Brechungsindex die Folge sein. Ist der Kristall so gestellt, daß keine Netzebene reflektiert, so ist für einen isolierten Röntgenstrahl die Ausbreitung durch die gewöhnliche Dispersionstheorie bestimmt.

IV. Die Resultate der experimentellen Untersuchungen und ihr Vergleich mit der Theorie.

Silber.

Umfassende Dispersionsmessungen wurden von R. Forster (31) und E. Dershem (14), Einzelmessungen von A. H. Compton (3), E. Edwards (19), R. Doan (17), Bergen Davis und C. M. Slack (9) und W. Ehrenberg und F. Jentzsch (22) ausgeführt. Ihre Resultate zeigt Tab. I.

Tabelle I.

Brechungsindex von Silber.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,558	3,38	Totalreflexion	Forster (31)
0,708	5,61	,,	,,
0,708	5,85	Prisma	Davis-Slack (9)
0,708	5,76	Totalreflexion	Doan (17)
0,708	9,6	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,279	21,5	Totalreflexion	Compton (3)
1,537	26,64	,,	Forster (31)
1,537	29,9	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,537	30,0	Totalreflexion	Doan (17)
1,752	34,8	,,	Forster (31)
1,932	41,86	,,	,,
2,285	59,4	,,	,,
bis 7	666	,,	Dershem (14)

Die Abweichungen der einzelnen Beobachter sind teils in der Meßgenauigkeit, teils in der Oberflächenbeschaffenheit der Spiegel begründet.

Den Verlauf der Dispersionskurve von 0,5 bis 2,4 AE. nach Forster zeigt die Kurve Fig. 15. Die gestrichelten Kurven geben den Verlauf nach der Formel von Drude-Lorentz an, einmal mit Berücksichtigung von 45 Elektronen,

andermal mit 47 Elektronen, wenn also sämtliche 47 Elektronen des Silbers als frei angenommen werden. Die gemessene Kurve nähert sich der mit 45 Elektronen. Es ist also erlaubt, in diesem Gebiet die Drude-Lorentz-Formel anzuwenden. Die Abweichung wird zwar mit zunehmender Wellenlänge größer, welches seinen Grund wohl darin hat, daß bei zunehmender Wellenlänge wegen der zunehmenden Absorption der Verlauf der Intensitätskurve an dem Grenzwinkel flacher

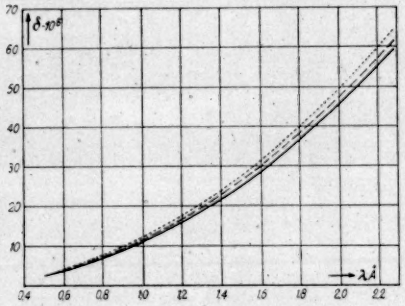


Fig. 15.

wird, weshalb die Genauigkeit in der Bestimmung des Grenzwinkels sinkt.

Für ein Gebiet, in welchem die L-Absorptionen liegen, geben Dershems Kurven den Verlauf der Dispersion an. Diese Messungen sind

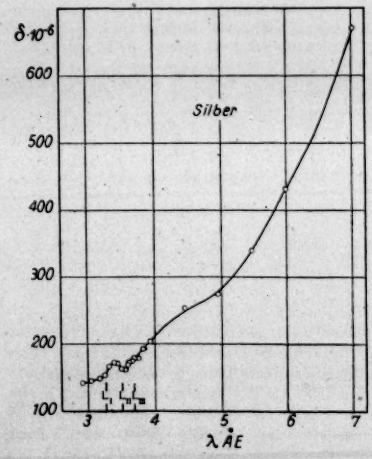


Fig. 16.

besonders wertvoll, da sie erlauben, zwischen der Drude-Lorentz-Formel und der von Kallmann-Mark auch für die L-Kanten zu entscheiden. Wie Fig. 16 zeigt, befindet sich an der L_{I}-Kante eine größere Senkung, während die L_{II}- und L_{III}-Kanten durch eine geteinsame Senke mitten zwischen ihnen markiert sind.

Zusammenfassend zeigen die Messungen, daß in der Nähe der Absorptionskanten der Verlauf der Dispersion ungefähr der Theorie von Kallmann-Mark entspricht, während in einem Gebiet hinreichend von der Kante entfernt die Drude-Lorentz-Formel die Dispersion richtig wiedergibt.

Platin.

Auch für Platin sind Messungen über einen Bereich von 2 AE. bis 7 AE. von Dershem (14) ausgeführt worden. Sie umfassen sowohl die L- als auch die M-Absorptionskanten. Fig. 17 zeigt,

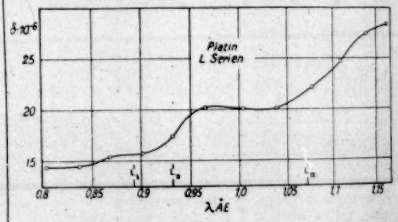


Fig. 17.

daß auch hier die Dispersion qualitativ nach Kallmann-Mark verläuft. Im Gegensatz zu Silber sind hier L_{I} und L_{II} nicht aufgelöst,

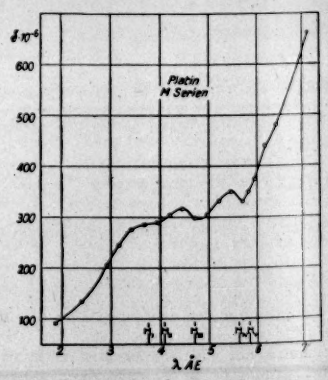


Fig. 18.

während Z_{III} durch ein starkes Minimum in der Kurve hervortritt. Dies ist plausibel, wenn man die gegenseitigen Entfernungen der Kanten berücksichtigt. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Kurve auch in der Gegend der M-Absorptionskanten; siehe Fig. 18.

Kupfer.

Neben Einzelmessungen von Doan (17) und Bergen Davis und C. M. Slack (9) wurde der Verlauf von 0,5—2,4 AE. von R. Forster (31) bestimmt. Letztere Messung ist besonders wertvoll, da sie die K-Absorptionskante umschließt, 30 XE. auf der langwelligen und 10 XE. auf der kurzwelligen Seite der Kante von ihr entfernt.

Eine Zusammenstellung aller Meßresultate gibt Tab. II.

Tabelle II.
Brechungsindex von Kupfer.

λAE.	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,558	2,42	Totalreflexion	Forster (31)
0,708	4,35	,,	,,
0,708	5,95	Prisma	Davis-Slack (9)
1,117	12,50	Totalreflexion	Forster (31)
1,31	17,70	,,	,,
1,348	19,23	,,	,,
1,378	19,84	,,	,,
	16,24		
1,389	16,53	,,	,,
1,389	16,25	,,	Doan (17)
1,432	17,70	,,	Forster (31)
1,537	21,45	,,	,,
1,537	17,74	,,	Doan (17)
1,655	25,92	,,	Forster (31)
1,786	31,20	,,	,,
1,932	38,38	,,	,,
2,285	57,24	,,	,,

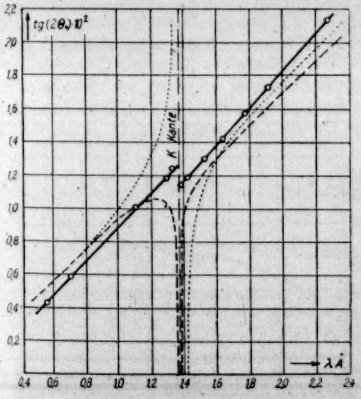


Fig. 19.

Trägt man den Tangens des Grenzwinkels in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf, so ergibt sich aus den Forsterschen Resultaten Kurve Fig. 19.

Zum Vergleich sind dazu die tg aufgetragen, wie sie sich nach Drude-Lorentz und nach Kallmann-Mark ergeben. Es zeigt sich nun hier, das die experimentelle weder mit der nach Kallmann-Mark noch mit der nach Drude-Lorentz in Übereinstimmung zu bringen ist. An der kurzwelligen Seite ist δ kleiner als es die Theorie vorschreibt, während es an der langwelligen Seite größer ist. An der Kante selbst tritt nur ein Sprung ein. Es wäre allerdings möglich, daß innerhalb des ganz kleinen Bereiches von 40 XE. δ nach Kallmann-Mark abfällt. Da bei anderen Substanzen die Dispersion ungefähr der Theorie entspricht, so bedarf es für Kupfer einer nochmaligen Wiederholung des Versuches, um sicher zu sein, ob die Forstersche Messung nicht durch zufällige Fehler entstellt ist.

Glas.

Eine recht große Anzahl Messungen sind an Glas gemacht worden. Da bei sehr vielen Versuchen Spiegel benutzt wurden, die durch Kathodenzerstäubung des betr. Metalles auf Glas hergestellt waren, so war es notwendig, auch den Brechungsindex von Glas zu bestimmen. Leider haben die meisten Messungen den Nachteil, daß sie einen Vergleich mit der Theorie nicht zulassen, da ihre chemische Zusammensetzung nicht bekannt ist. Im allgemeinen werden nur die Dichten angegeben. Wie Messungen von F. Jentzsch und E. Nähring (44) ergaben,

Tabelle III.

Brechungsindex verschiedener Schott-Gläser für Cu-K-Strahlung (44).

Glas	Bezeichnung nach Schott-Katalog	Dichte	$\delta \cdot 10^{-6}$
Fluor-Kron . .	$FK3$	2,28	12.1
Bor-Kron . . .	$BK3$	2,37	11,8
Kron	$K3$	2,55	13,1
Bor-Kron . . .	$BK8$	2,57	8,6
Doppel-Leicht-Flint	$LLF2$	2,94	13,1
Schwer-Kron .	$SK11$	3,08	13,2
Leicht-Flint . .	$LF7$	3,22	14,6
Barit-Leicht-Flint	$BaLF4$	3,25	15,8
Barit-Flint . . .	$BaF7$	3,54	14,6
Flint	$F2$	3,60	14,6
Schwer-Kron .	$SK10$	3,66	16,3
Schwer-Flint . .	$SF2$	3,86	17,5
Schwer-Flint . .	$SF3$	4,60	12,1
Schwer-Flint . .	$SF6$	5,13	15,3
Sonderglas . . .	$SFS1$	6,67	19,8

Tabelle IV.

Brechungsindex des Glases.

λ AE.	Dichte	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,52	2,52	0,9	Totalreflexion	Compton (3)
0.63		1,22	Prisma	Siegbahn (65)
0,708		0,85	Totalreflexion	Forster (31)
0,708		1,64	Prisma	Siegbahn (65)
0,708		1,67	Totalreflexion	Doan (17)
0,708		1,71	,,	Edwards (19)
1,29		4,06	,,	Forster (31)
1,279	2,52	4,2	,,	Compton (3)
1,389		6,65	Prisma	Siegbahn (65)
1,432		4,81	Totalreflexion	Forster (31)
1,5		7	,,	Thibaud (69)
1,537		5,61	,,	Forster (31)
1,537		7,8	,,	Doan (17)
1,537	Kronglas	7,14	,,	Linnik-Laschkarew (58)
1,537	Flintglas	8,85	,,	,,
1,537		8,13	Prisma	Siegbahn (65)
1,655		6,66	Totalreflexion	Forster (31)
1,752		10,0	Prisma	Siegbahn (65)
1,786		7,80	Totalreflexion	Forster (31)
1,932		9,46	,,	,,
1,932		12,4	Prisma	Siegbahn (65)
2,098		11,30	Totalreflexion	Forster (31)
2,285		13,53	,,	,,
7,11		117	,,	Schön (64)
8,32		206 (216)	,,	,,
9,87		373	,,	,,
20		480	,,	Thibaud (69)
44,9		1300	,,	,,
54,9		1860	,,	,,
65		3050	,,	,,

ändert sich der Brechungsindex stark mit der Zusammensetzung; siehe Tabelle III.

Umfassende Dispersionsmessungen von $\lambda = 0{,}7$ AE. bis $\lambda = 2{,}3$ AE. wurden von R. Forster (31), von $\lambda = 2$ AE. bis $\lambda = 9$ AE. von E. Dershem (14) und bis $\lambda = 65$ AE. von J. Thibaud (69) ausgeführt. Daneben existieren noch zahlreiche Einzelmessungen; siehe Tabelle IV.

Wie die Forstersche (31) Kurve zeigt, Fig. 20, befinden sich seine Messungen in dem Gebiet von $\lambda = 0{,}7$ AE. bis $\lambda = 2{,}4$ AE. im Bereich der normalen Dispersion.

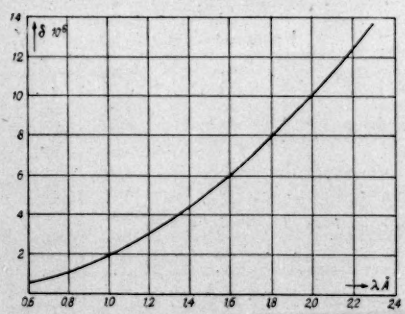


Fig. 20.

Die K-Absorptionskanten umfaßt die Messung von Dershem (14) siehe Kurve Fig. 21. Es liegen hier zwei Einsenkungen bei 7,5 und 8,9 AE. Dershem schließt daraus, daß viel Aluminium im Glas enthalten sein müsse, denn das Minimum befindet sich gerade an der K-Absorptionskante des Al. Die andere Senke entspricht wahrscheinlich der K-Kante des Siliziums. Die chemische Zusammensetzung des Glases war nicht bekannt.

Auch bei Glas ergibt sich somit die Gültigkeit der Drude-Lorentz-Formel in einem

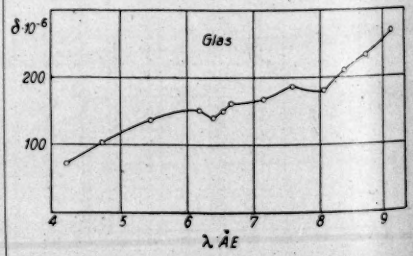


Fig. 21.

von der Kante entfernt, während in ihren Nähen die Kallmann-Mark-Formel den Verlauf der Dispersion qualitativ richtig wiedergibt.

Eisen.

Für Eisen liegen Messungen von J. A. Prins (63), Doan (17), W. Linnik und W. Laschkarew (58) und W. Ehrenberg und F. Jentsch (22) vor. Die gemessenen Brechungsindizes sind in Tab. V zusammengestellt.

Tabelle V.

Brechungsindex von Eisen.

λ AE.		$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,708	Stahl	3,41	Totalrefl.	Doan (17)
0,708	,,	6,6	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,537	,,	22,4	Totalrefl.	Linnik-Laschkarew (58)
1,537	,,	24,5	Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
1,537	Chromstahl	23,0	Totalrefl.	Prins (63)
1,656	,,	26,0	,,	,,
1,675	,,	24,6	,,	,,
1,739	,,	16,8	,,	,,
1,740	,,	19,3	,,	,,
1,741	,,	20,8	,,	,,
1,745	,,	24,9	,,	,,
1,753	,,	26,1	,,	,,
1,787	,,	28,0	,,	,,
1,844	,,	29,9	,,	,,
1,934	,,	33,3	,,	,,

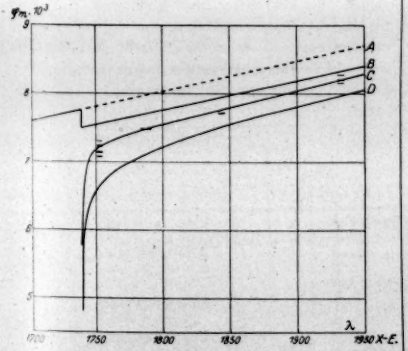


Fig. 22.

Graphische Darstellung des Grenzwinkels an der langwelligen Seite der *Fe-K*-Kante. Die Wellenlänge der Kante ist = 1739 X.E. gesetzt. *A* = theoretische Kurve für den Fall, daß alle 26 Elektronen des *Fe*-Atoms frei wären. *B* = theoretische Kurve für 24 freie Elektronen pro Atom. *C* = experimentelle Kurve. *D* = theoretische Kurve bei Annahme von nach einem ν^{-3}-Gesetz verteilten *K*-Ersatzresonatoren.

Fig. 22 gibt die von Prins (63) erhaltene Kurve. Sie liegt durchweg höher als die theoretische nach Kallmann-Mark berechnete. Die Übereinstimmung wird aber besser, wenn für die Zahl der *K*-Ersatzoszillatoren nicht zwei, sondern etwa 1,3 gesetzt wird. Abgesehen von den höheren Werten verläuft die Kurve qualitativ auch hier nach Kallmann-Mark.

Kalkspat.

Eine von E. Dershem (14) gefundene Kurve zeigt Fig. 23. Auch hier finden wir Übereinstimmung mit Kallmann-Mark. Einzelmessungen sind in Tab. VI angegeben.

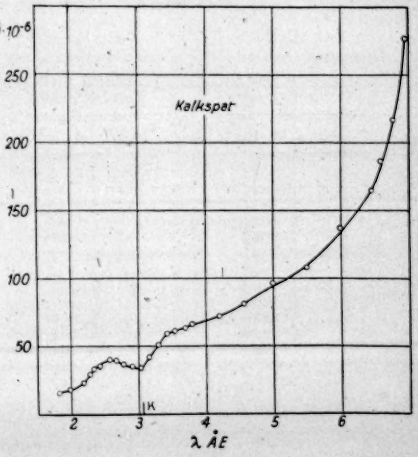


Fig. 23.

Tabelle VI.

Brechungsindex von Kalkspat.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$	Methode	Beobachter
0,708	2,0	Abweichung	Davis-Hatley (7)
0,708	2,03	,,	Hatley (35)
1,537	8,48	Totalreflexion	Linnik-Laschkarew (58)
1,932	14,6	Abweichung	Larsson (52)

Verschiedene Substanzen.

Eine Zusammenstellung aller noch nicht angeführten Messungen ist in folgenden Tabellen gegeben.

Tabelle VII.
Gips, gemessen von Hjalmar (40) nach der Methode der Abweichung.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,4
1,932	15,4
2,498	23,1
3,025	27,5
3,592	37,9
4,145	60,4
4,718	74,9
5,166	82,6

Tabelle VIII.
Glimmer, gemessen von Larsson (52) nach der Methode der Abweichung.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,35
2,498	26,4
3,378	49,2
3,447	51,4
5,166	106,5
7,109	186,2
8,319	249

Tabelle IX.
Diamant, gemessen von Schön (64) Totalreflexion.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
3,36	57
5,36	144
	141
7,11	254
	264
8,32	320
	330
9,87	490
	504
13,3	885
	895
	867

Tabelle X.
Quarz, gemessen von Schön (64) Totalreflexion

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
1,537	9,3
3,36	41
	43
5,36	102
	98
6,739	123
6,75	148
6,95	159
7,11	162
	167
8,32	214
	235
9,87	346
13,3	552

Tabelle XI.
Aluminium, gemessen von Schön (64) Totalreflexion.

λ AE.	$\delta \cdot 10^{-6}$
3,36	32
5,36	89
7,11	132
8,32	162
	173
9,87	280
	272

Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte.

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte zeigen Messungen von H. Stauß (75) und H. Edwards (20, 21). Sie benutzten Spiegel, die durch Kathodenzerstäubung auf Glas oder Platin hergestellt waren, und bestimmten den Grenzwinkel der Totalreflexion in Abhängigkeit von der Dicke der Schicht. Es ergab sich, daß der Grenzwinkel mit zunehmender Schichtdicke wächst, bis er einen konstanten Werte angenommen hat, wie er der Theorie entspricht. Stauß und Edwards erklären diese Abhängigkeit von der Dicke durch Verschiedenheit der Dichte, die dann den veränderlichen Brechungsindex zur Folge hat. Kurve 24 zeigt diese Abhängigkeit der Grenzwinkel von der Zerstäubungsdauer, und

Tabelle XII.
Verschiedene Substanzen.

Substanz	$\delta \cdot 10^{-6}$		Methode	Beobachter
Pyrit	2,82	$\lambda = 0{,}631$ AE.	Abweichung	Davis-von Nardroff (8)
Paraffin	0,7	$\lambda = 0{,}708$ AE.	Prisma	Davis-Slack (9)
Celluloid	0,98		,,	,,
Graphit	1,23		,,	,,
Schwefel	1,39		,,	,,
Aluminium	1,68		,,	,,
Selen	2,67		Totalreflexion	Edwards (19)
Pyrit	3,33		Abweichung	Davis-von Nardroff (8)
Zinn	3,97		Totalreflexion	Edwards (19)
Nickel	4,47		,,	,,
	4,42		,,	Doan (17)
Zink	4,59		,,	Edwards (19)
Messing	4,96		,,	Doan (17)
Gold	9,0		Photostrom	Ehrenberg-Jentzsch (22)
Nickel	10,98	$\lambda = 1{,}389$ AE.	Totalreflexion	Doan (17)
Pyrit	13,2		Abweichung	v. Nardroff (60)
Paraffin	3,28	$\lambda = 1{,}537$ AE.	Prisma	Davis-Slack (9)
Celluloid	4,78		,,	,,
Quarz	7,60		Totalreflexion	Linnik-Laschkarew (58)
Aluminium	8,4		Prisma	Davis-Slack (9)
Pyrit	17,6		Abweichung	v. Nardroff (60)
Messing	22,4		Totalreflexion	Doan (17)
Nickel	25,5		,,	,,
Gold	41,6		,,	,,

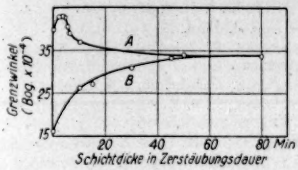


Fig. 24.

zwar *A* bei Nickel auf Platin und *B* bei Nickel auf Glas nach einer Messung von Edwards (21).

Messungen im langwelligsten Gebiet.

Im langwelligsten Gebiet ist die Bestimmung des Brechungsindex nach der Methode der Totalreflexion wegen der sehr starken Absorption nicht mehr möglich. Man muß sich hier darauf beschränken, das Reflexionsvermögen zu bestimmen, um daraus den Brechungsindex und gleichzeitig auch den Absorptionskoeffizienten berechnen zu können.

Reflexionsmessungen wurden ausgeführt von E. Laird (56) und J. E. Henderson (36, 37) und S. D. Gehman (33) und C. B. Bazzoni (32) an Kupfer, Eisen, Nickel, Platin, Kohlenstoff und Glas bei Röhrenspannungen zwischen 30 und 4000 Volt. Die gemessenen Kurven zeigen ganz den nach der Theorie zu erwartenden Verlauf.

Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Spannung bei feststehendem Spiegel nach Messungen von Gehman (33) zeigen die Kurven Fig. 25—27.

Diese Kurven zeigen, wie das Reflexionsvermögen mit zunehmender Spannung, d h. abnehmender Wellenlänge, sinkt, ferner ein breites Maximum bei etwa 100 Volt für *Al* und 300 Volt für *C*, während die Kurve für Platin (Fig. 25) zuerst stark ansteigt, um dann von etwa 100 Volt an allmählich zu sinken.

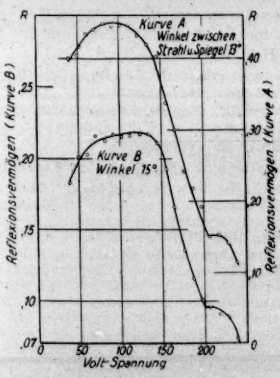


Fig. 25.

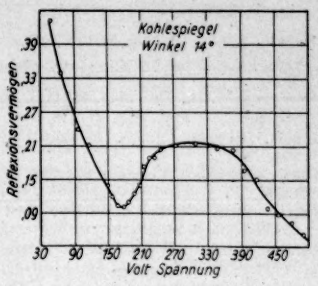


Fig. 26.

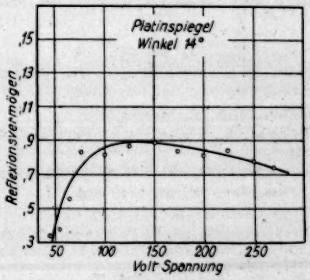


Fig. 27.

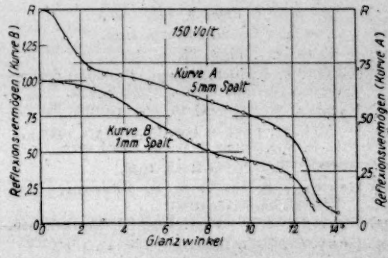


Fig. 28.

Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Spiegelstellung gibt Fig. 28 wieder, wie sie Gehman für *Al* bei 150 Volt gefunden hat.

V. Literaturverzeichnis.

1) Barkla, C. G., Phil. Mag. **31**, 257, 1916.
2) Chapman, Proc. Cambr. Phil. Soc. 547, 1912.
3) Compton, A. H., Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.
4) Darwin, C. G., Phil. Mag. **27**, 318, 1914.
5) Davis, Bergen, Journ. Frankl. Inst. **29**, 204, 1927.
6) Davis, Bergen u. Terrill, Phil. Mag. **45**, 463, 1923.
7) Davis, Bergen u. C. C., Hatley, Phys. Rev. (2), **23**, 290, 1924.
8) Davis, Bergen u. R. v., Nardroff, Phys. Rev. (2), **23**, 291, 1924.
9) Davis, Bergen u. C. M. Slack, Phys. Rev. (2), **27**, 796, 1926.
10) Dershem, E., Phys. Rev. (2), **31**, 305, 1928.
11) — Phys. Rev. (2), **31**, 916, 1928.
12) — Phys. Rev. (2), **31**, 1117, 1928.
13) — Phys. Rev. (2), **33**, 120, 1929.
14) — Phys. Rev. (2), **33**, 659, 1929.
15) Doan, R. L., Phys. Rev. (2), **27**, 796, 1926.
16) — Phys. Rev. (2), **29**, 205, 1927.
17) — Phil. Mag. (7), **4**, 100, 1927.
18) Einstein, A., Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **20**, 86, 1918.
19) Edwards, H. W., Phys. Rev. (2), **30**, 91, 1927.
20) — Phys. Rev. (2), **32**, 712, 1928.
21) — Phys. Rev. (2), **33**, 463, 1929.
22) Ehrenberg, W., u. F. Jentzsch, Zeitschr. f. Phys. **54**, 227, 1929. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 18, 1928.
23) Ehrenberg, W., u. H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **38**, 129, 1926.
24) Ewald, P. P., Ann. d. Phys. **54**, 519 u. 557, 1917.
25) — Zeitschr. f. Phys. **2**, 332, 1920.
26) — Physik. Zeitschr. **21**, 617, 1920.
27) — Zeitschr. f. Phys. **30**, 1, 1926.
28) Ewald, P. P., in P. Debye, Probleme der modernen Physik. Leipzig 1928, S. 134.
29) Forster, R., Naturw. **15**, 969, 1927.
30) — Arch. sc. phys. et nat. (5), **9**, 357, 1927. C. R. Soc. Suisse de phys. Basel 1927.
31) — Helv. Phys. Acta **1**, 18, 1928.
32) Gehman, S. D., u. C. B. Bazzoni, Phys. Rev (2), **31**, 1117, 1928.
33) Gehman, S. D., Phys. Rev. (2), **33**, 141, 1929.
34) Gouy, G., C. R. **122**, 1196; **123**, 43, 1896.
35) Hatley, C. C., Phys. Rev. (2), **24**, 486, 1924.
36) Henderson, Jos. E., u. Laird, Elisabeth R., Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 773, 1928.
37) — — Phys. Rev. (2), **33**, 291, 1929.
38) Hjalmar, E., Zeitschr. f. Phys. **1**, 439, 1920.
39) — Zeitschr. f. Phys. **15**, 65, 1923.
40) — Ann. d. Phys. **79**, 550, 1926.
41) Jentzsch, F., Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst.
42) — Physik. Zeitschr. **30**, 268, 1929.
43) Jentzsch, F., u. E. Nähring, Physik. Zeitschr. Erscheint demnächst.
44) — — Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst.
45) — — Zeitschr. f. Phys. Erscheint demnächst.
Zu 41. 44. 45 siehe auch Naturw. **17**, 980, 1929.
46) Kallmann, H., u. H. Mark, Naturw. **14**, 648, 1926.
47) — — Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.
48) Kramers, H. A., Physik. Zeitschr. **30**, 522, 1929.
49) Kronig, R. de L., J. O. S. A. **12**, 547, 1928.
50) Kronig, R. de L., u. H. A. Kramers, Zeitschr. f. Phys. **35**, 401, 1929.
51) Kronig, R. de L., Physik. Zeitschr. **30**, 521, 1929.
52) Larsson, A., Zeitschr. f. Phys. **35**, 401, 1926.
53) — Zeitschr. f. Phys. **41**, 507, 1927.
54) Larsson, A., M. Siegbahn u. J. Waller, Naturw. **12**, 1212, 1924.
55) Ledoux, R., Lebard u. A. Dauvilliers, Les Rayons X, S. 112.
56) Laird, Elisabeth R., Phys. Rev. (2), **27**, 510, 1926.
57) Laschkarew, W. E., u. S. D. Hertzrücken, Ukr. Phys. Abh. **2**, 31, 1928. Zeitschr. f. Phys. **52**, 739, 1928.
58) Linnik, W., u. W. Laschkarew, Ukr. Phys. Abh. **1**, 3, 1927. Zeitschr. f. Phys. **38**, 659, 1928.
59) Nardroff, R. v., Phys. Rev. (2), **24**, 143, 1924.
60) — Phys. Rev. (2), **27**, 797, 1926.
61) Prins, J. A., Nature **120**, 188, 1927.
62) — Naturw. **16**, 555, 1928.
63) — Zeitschr. f. Phys. **47**, 479, 1928.
64) Schön, M., Zeitschr. f. Phys. **58**, 165, 1929.
65) Siegbahn, M., Journ. de Phys. **6**, 228, 1925.
66) Slack, C. M., Phys. Rev. **27**, 18, 1926.
67) — Phys. Rev. **27**, 691, 1926.
68) Stenström, Dissert. Lund 1919.
69) Thibaud, J., C. R. **187**, 219, 1928.
70) — Helv. Phys. Acta. II, 271, 1929.
71) Wachsmuth, Verh. d. D. Phys. Ges. 10, 25, 1929. Versuche von Kellermann.
72) Walter, B., Naturw. Rundschau **11**, 332, 1896.
73) Walter, B., u. R. Pohl, Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908. **29**, 331, 1909.
74) Webster u. Clark, Phys. Rev. **8**, 528, 1916.
75) Stauß, H., Phys. Rev. (2), **31**, 491, 1928.

Jena, Institut für wissenschaftliche Mikroskopie und angewandte Optik. Dezember 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Röntgeninterferenzen und Atomgröße[1]).

Von P. Debye.

1. Die bei der Durchstrahlung von Gasen beobachteten Interferenzen zeigen in der Winkelabhängigkeit ihrer Intensität eine ganz charakteristische Abweichung von dem, was man nach der Punkttheorie berechnet, in welcher die Atome als streuende Zentren von vernachlässigbar kleinen Abmessungen behandelt werden. Hat man beispielsweise ein zweiatomiges Molekül mit zwei gleichen Atomen im Abstande l, so gibt die Punkttheorie für die Intensität I bis auf einen konstanten Faktor den Ausdruck

$$I = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2} 2\left[1+\frac{\sin x}{x}\right] \qquad (1)$$

mit

$$x = 4\pi\frac{l}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2},$$

wobei λ die Wellenlänge der Primärstrahlung und ϑ den Winkel zwischen der Streurichtung und der Richtung des Primärstrahles bedeutet. Der Faktor

$$\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$$

mißt den Einfluß der bei der Streuung auftretenden Polarisation, welche die Intensität unter 90^0 auf die Hälfte heruntersetzt gegenüber den Richtungen $\vartheta = 0^0$ und $\vartheta = 180^0$. Nach jener Formel hätte man nur eine relativ geringe Abnahme der Streuintensität mit zunehmendem Winkel zu erwarten. So wäre in unserem Spezialfalle, wenn l einige Male größer als λ ist, das Verhältnis I_{180}/I_0 nach (1) nahezu gleich $^1/_2$.

In der Tat nimmt in allen Fällen die Intensität mit zunehmendem Winkel praktisch sehr viel stärker ab, wie das jede Aufnahme auf den ersten Blick zeigt. Eine ähnliche große Abnahme der Intensität mit zunehmendem Glanzwinkel findet man auch bei der Kristallreflexion. Sie wird dort mit Erfolg erklärt durch die mit der benutzten Wellenlänge vergleichbare Größe der Atome, welche veranlaßt, daß, besonders bei größerem Streuwinkel, die von verschiedenen Stellen im Atom gestreuten Wellen sich gegenseitig durch Interferenz vernichten. Es liegt nahe, auch bei unseren Streuaufnahmen an Gasen wenigstens den Hauptteil des beobachteten Effektes auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Dabei treten gegenüber dem Falle der Kristallinterferenzen gewisse Besonderheiten zutage, über die im folgenden berichtet werden soll.

2. Wir wollen von der Annahme ausgehen, daß die Elektronendichte in jedem Atom nur vom betreffenden Kernabstand abhängt und somit die Dissymmetrien, welche die chemische Bindung hauptsächlich in der Verteilung der äußeren Elektronen hervorrufen muß, vorläufig vernachlässigen. Im Abstande r sei die Dichte $\nu(r)$, so daß in einer Kugelschale zwischen r und $r+dr$ mit

$$4\pi r^2 \nu(r)\, dr$$

Elektronen gerechnet werden kann. Eine Rechnung, die ganz ähnlich wie in der Punkttheorie verläuft, ergibt dann für ein Molekül, das aus den Atomen $1 \ldots . i \ldots . n$ aufgebaut ist, die Streuintensität

$$I = \frac{1}{R^2}\frac{e^4}{m^2 c^4}\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\sum_i\sum_j \psi_i\psi_j \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}} \qquad (2)$$

mit

$$x_{ij} = 4\pi\frac{l_{ij}}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Dabei ist l_{ij} der Abstand vom Atom i zum Atom j, während ψ_i (resp. ψ_j) ein Amplitudenfaktor ist, der von der Verteilung der Elektronen im Atom herrührt. Im Gegensatz zur Eingangsformel (1) ist hier übrigens der Faktor mit angegeben, so daß der Ausdruck (2) die absolute Intensität der Streustrahlung angibt für die Primärintensität 1. In diesem Faktor bedeuten e, m und c, resp. Elektronenladung, Elektronenmasse und Lichtgeschwindigkeit, während R der Abstand vom Molekül bis zum Beobachtungspunkt ist.

Das Wesentliche ist für uns der Einfluß der Amplitudenfaktoren ψ. Für diese ergibt sich der

[1]) Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, wurden zum ersten Male angeschnitten im Jahre 1915 in einer Arbeit mit dem Titel „Zerstreuung von Röntgenstrahlen" (P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915). Diese Notiz enthält schon die Grundformeln, die hier benutzt werden, durch welche im wesentlichen bewiesen wird, daß auch beliebige Orientierung ohne Vorzugsrichtungen die Interferenzen nicht vernichten kann. Sie ist datiert vom 25. Februar 1915 und ist von der Redaktion bezeichnet als „eingegangen am 27. Februar 1915". Es ereignete sich der merkwürdige Zufall, daß zu gleicher Zeit in der Sitzung der Amsterdamer Akademie vom Samstag, den 27. Februar 1915 eine Arbeit gleicher Tendenz von P. Ehrenfest vorgelegt wurde von H. A. Lorentz und H. Kamerlingh-Onnes (Amst. Akad. **23**, 1132, 1915), die den Titel führt: „Über Interferenzerscheinungen, die zu erwarten sind, wenn Röntgenstrahlen durch ein zweiatomiges Gas gehen". Hier werden die zwei Atome als zwei streuende Punkte in festem Abstande betrachtet und für diesen Spezialfall ebenfalls gezeigt, daß trotz beliebiger Orientierung Interferenzeffekte beobachtbar sein sollten.

Ausdruck

$$\psi_i = \int_0^\infty \nu_i \frac{\sin k s r}{k s r} 4\pi r^2 dr, \qquad (3)$$

in dem abkürzend $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ gesetzt wurde. Es ist überhaupt bei all diesen Interferenzfragen die Größe $2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ und nicht der Winkel ϑ selbst, die Variable, auf die es ankommt, und die immer wieder auftritt. Sie entspricht bei Kristallen dem doppelt genommenen Sinus des Glanzwinkels, der dort gleich $\vartheta/2$ ist. Am Anfang unserer Versuche verschafften wir uns für unsere privaten Bedürfnisse im Laboratorium einen Überblick über die Verhältnisse, indem im Atom eine Elektronenverteilung angenommen wurde, die so beschaffen war, daß der Amplitudenfaktor möglichst bequem berechnet werden konnte und doch das Wesentliche genügend gut wiedergab. Wir setzten

$$\nu_i = \frac{1}{\pi^{3/2}} \frac{z_i}{a_i^3} e^{-\frac{r^2}{a_i^2}}, \qquad (4)$$

verteilten also die Elektronen des i^{ten} Atomes gemäß einer Gaußschen Fehlerfunktion, welche mit Hilfe der charakteristischen Länge a_i die Ausdehnung des Atomes kennzeichnete. Die Größe z_i bedeutet die Gesamtzahl der im Atom enthaltenen Elektronen, während der Zahlenfaktor so gewählt ist, daß sich bei der Integration von ν_i über den Raum die Gesamtzahl z_i wirklich ergibt. Mit dieser Verteilungsfunktion erhält man durch Ausführung der in (3) angedeuteten Integration:

$$\psi_i = z_i e^{-\frac{k^2 s^2 a_i^2}{4}} \qquad (5)$$

der Amplitudenfaktor nimmt also mit zunehmendem Winkel ϑ ab $\left(s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}\right)$ und zwar um so schneller, je größer a_i ist, d. h. je größer der Elektronenbereich des Atomes ist.

In der folgenden Figur sind nun eine Reihe von Zerstreuungskurven gezeichnet für den Fall einer (fiktiven) kontinuierlichen Reihe von zweiatomigen Molekülen. Der Abstand der beiden Kerne ist konstant gehalten, aber die Größe der Elektronenbereiche wächst von einer Kurve zur nächsten. Um dieses zu veranschaulichen, ist jede Kurve mit der Zeichnung eines Molekülmodelles versehen, in welchem die Atome durch Kreise angedeutet sind, die mit dem jeweiligen Radius $r = a\sqrt{2}$ gezogen wurden. Nach (4) wäre also auf diesem Kreise die Elektronendichte auf den Bruchteil $\frac{1}{e^2} = \frac{1}{7{,}39}$ ihres Wertes im Mittelpunkt gefallen.

Die Ordinaten y der dargestellten Funktionen sind, da wir es mit einem zweiatomigen Molekül zu tun haben, nach (2), (3) und (5)

$$y = 2 e^{-\frac{k^2 s^2 a^2}{2}} \left[1 + \frac{\sin x}{x}\right] = 2 e^{-\frac{a^2}{l^2} \frac{x^2}{2}} \left[1 + \frac{\sin x}{x}\right],$$

wobei wir also den Faktor

$$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$$

als für unseren Zweck unwesentlich nicht zur Darstellung gebracht haben. Als Abszisse ist die Variable

$$x = k s l = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

gewählt.

Wie man sieht, kommt es wesentlich auf das Verhältnis a/l, d. h. das Verhältnis Atomgröße zu Atomabstand an. Je größer dieses Verhältnis ist, um so steiler fällt die Kurve mit zunehmendem Winkel ab. Dabei tritt nun noch eine andere Erscheinung zutage, die auf die Deutung der Molekülinterferenzen Einfluß hat. Solange a/l klein ist, geben zwei zu einem Molekül verbundene Atome noch erkennbare Interferenzmaxima und -minima. Wird aber jenes Verhältnis zu groß, so verschwinden die Maxima und Minima, und es bleibt nur eine praktisch glatte Kurve übrig. In der Tat hat sich ergeben, daß Moleküle, wie O_2 und N_2, mit Kupferstrahlung untersucht, kein

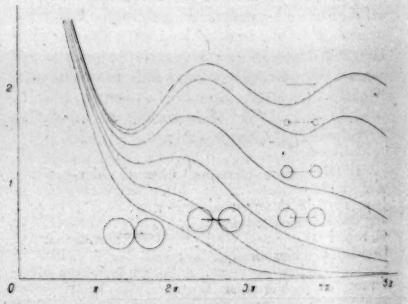


Fig. 1.

erkennbares erstes Maximum mehr ergeben, während andererseits zwei an einem Kohlenstoffatom gebundene Cl-Atome das erste Interferenzmaximum noch deutlich ausbilden.

Ähnlich verläuft die Zerstreuungskurve für CO_2 im wesentlichen glatt, während CS_2 dagegen sehr deutliche Maxima und Minima ergibt. Weiter unten kommen wir auf diese Fälle noch einmal zurück, nachdem die Überlegungen in quantitativer Richtung verbessert sind. Quali-

tativ wird sich nichts ändern. Deshalb kann hier noch eine zweite Bemerkung gemacht werden, die für die genaue Berechnung von Atomabständen aus Interferenzaufnahmen von Bedeutung ist. Man sieht in Fig. 1, wie die Lage des ersten Maximums sich mit zunehmender Atomgröße bei festem Atomabstand ändert; es rückt nach kleineren Werten von x. Somit kann bei relativ großen Atomen ein zu großer Atomabstand vorgetäuscht werden. Auch auf die hierdurch bedingte Korrektion kommen wir weiter unten zurück.

3. Die Annahme über die Elektronenverteilung, die eben benutzt wurde, war ganz willkürlich; um weiter zu kommen, wird man sie durch eine besser fundierte ersetzen müssen. Nun haben bekanntlich Thomas und Fermi[1]) unabhängig voneinander eine Näherung für die Elektronenverteilung gefunden, indem sie die Elektronen im Atom als entartetes Gas behandelten, womit die Energie des Atomes als Nullpunktsenergie im gebräuchlichen Sinne erscheint. Nach diesem Ansatze muß unter Berücksichtigung des Elektronenspins an einer Stelle mit dem Potential V die Elektronendichte gleich sein

$$\nu = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2me}{h^2}V\right)^{3/2}. \tag{6}$$

Andererseits muß für das Potential V die Poissonsche Gleichung

$$\Delta V = 4\pi\nu e \tag{7}$$

gelten, da die Ladung eines Elektrons gleich $-e$ ist. Durch Kombination von (6) und (7) folgt für das Potential die Bestimmungsgleichung

$$\Delta V = \frac{32\pi^2}{3} e\left(\frac{2me}{h^2}\right)^{3/2} V^{3/2}. \tag{8}$$

Ist V nach (8) unter den geeigneten Grenzbedingungen bestimmt, so folgt die gesuchte Elektronendichte ν nach (6). Es mag bemerkt werden, daß diese Methode genau dem entspricht, was zur Bestimmung der Ionenwolke in elektrolytischen Lösungen gemacht wird. Der einzige Unterschied besteht darin, daß in den Lösungen die gewöhnliche Boltzmannsche Statistik verwendet werden darf, während bei den Elektronen in dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet völlige Entartung eingetreten ist.

Es ist praktisch, zu einer dimensionslosen Darstellung überzugehen, indem man zunächst den Abstand r vom Kern als Vielfaches x einer Grundlänge a mißt, wobei

$$a = \frac{1}{z^{1/3}}\left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{1/3}\frac{h^2}{2me^2} \tag{9}$$

gesetzt ist. Setzt man Zahlenwerte ein, so folgt für die Vergleichslänge a der Wert

$$a = \frac{0{,}47}{z^{1/3}}\,\text{Å}, \tag{9'}$$

so daß also a proportional der dritten Wurzel der Elektronenzahl kleiner wird. Daneben mißt man das Potential V am besten als Vielfaches eines Grundpotentials

$$V_0 = \frac{ze}{a}. \tag{10}$$

Setzt man dann noch $\left(\text{mit } \frac{r}{a} = x\right)$:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\varphi(x)}{x}, \tag{11}$$

so muß φ der Gleichung genügen

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \tag{12}$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\varphi = 1 \text{ für } x = 0$$

und

$$\int_0^\infty \varphi^{3/2} x^{1/2}\, dx = 1.$$

Die Elektronendichte ν ist dabei aus φ zu berechnen mit Hilfe der Gleichung

$$\nu = \frac{z}{4\pi a^3}\left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}. \tag{13}$$

Fermi gibt für φ als Funktion von x eine Tabelle. Man kann nun sagen, daß durch diese eine Kurve, welche die Werte dieser Tabelle darstellt, die Elektronenverteilung aller Atome gleichzeitig gegeben ist, indem man (13) anwendet und

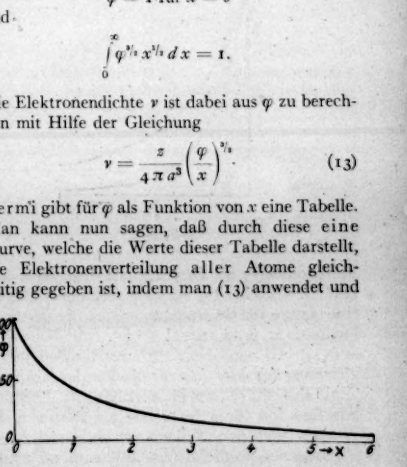


Fig. 2.

die Grundlänge nach (9) oder (9') wählt. Die folgende Fig. 2 stellt φ als Funktion von x nach der Fermischen Tabelle dar.

Um nun zu erfahren, was der für die Röntgenstreuung maßgebende Amplitudenfaktor eines Atomes ist, haben wir nur die gefundene Darstellung für ν in (3) zu substituieren und die Integration auszuführen. Wir erhalten, indem wir stets dieselbe dimensionslose Variable x be-

[1]) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928 und Leipziger Vorträge 1928, S. Hirzel, Leipzig.

nutzen:

$$\psi = \int_0^\infty v \frac{\sin k s r}{k s r} 4\pi r^2 dr = \frac{z}{k s a} \int_0^\infty \frac{q^{3/2}}{x^{1/2}} \sin k s a x \, dx$$

und damit den Amplitudenfaktor als Funktion von $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$. Führt man die Abkürzung

$$u = k s a = 4\pi \frac{a}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \qquad (14)$$

ein und definiert eine Funktion $\Phi(u)$ durch den Ansatz

$$\Phi(u) = \frac{1}{u} \int_0^\infty \frac{q^{3/2}}{x^{1/2}} \sin u x \, dx, \qquad (15)$$

so wird der Amplitudenfaktor ψ gleich

$$\psi = z \Phi(u) \qquad (16)$$

Die in (15) vorgeschriebene Integration wurde graphisch ausgeführt für mehrere Werte von u. Auf Grund dieser Rechnungen ist in Fig. 3 die

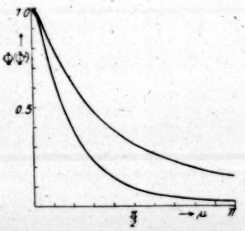


Fig. 3.

Funktion $\Phi(u)$ als Ordinate zur Abszisse u dargestellt. Gleichzeitig ist noch (als untere Kurve) eine Kurve für Φ^2 eingetragen, da die gestreute Intensität proportional Φ^2 ist. Mit Rücksicht auf (14) und unter Heranziehung der Definitionsgleichung (9) oder (9′) für die Vergleichslänge a wird also durch die eine Kurve die Zerstreuungsfunktion für alle Atome als Funktion des Winkels und der Wellenlänge dargestellt[1]).

Selbstverständlich liefert die Thomas-Fermische Methode keine genaue Darstellung der Elektronenverteilung. Die Hartreeschen numerischen Rechnungen[2]) haben für einige Atome eine genauere Verteilungskurve geliefert, in der vor allem die Konzentrationen der K, L usw. Elektronen in gewissen Kernabständen hervortreten. Es hat aber ganz den Anschein, als ob die nach der Thomas-Fermischen Methode erreichte Näherung für unsere Zwecke ausreicht.

Noch ein zweiter Punkt bei der Verwendung der errechneten Streuungskurve ist zu beachten. Sie ist für das Einzelatom berechnet; wird sie benutzt bei der Diskussion der Streuungsergebnisse an zusammengesetzten Molekülen, so werden daher die Elektronenverschiebungen, die den Zusammenhalt des Moleküles besorgen, nicht berücksichtigt. Die Bindungselektronen aber gehören zu den äußeren und geben schon deshalb nur geringere Beiträge zur Gesamtstreuung[1]). Es wird daher durch die Aneinanderreihung von Atomen mit zentrischer Symmetrie zu einem Molekül sicher schon eine gute Näherung erreicht. Gleichzeitig muß ich aber betonen, daß die experimentelle Feststellung von Abweichungen von der gerechneten Gesamtkurve gerade deshalb interessant sein wird, weil wir aus jenen Differenzen voraussichtlich etwas erfahren können über die Ladungsverteilung der Bindungselektronen. Es liegt im Bereiche des Möglichen, die Fermische Potentialgleichung für kompliziertere Fälle, etwa für zwei Zentren zu lösen[2]): Wenn das einmal geschehen sein wird, werden wir auch eine theoretische Grundlage für die Diskussion der räumlichen Ladungsverteilung der Bindung besitzen.

4. Als erste Anwendung der vorstehenden Überlegungen wollen wir die Zerstreuung am CCl_4-Molekül so eingehend diskutieren, als das auf Grund der augenblicklich vorliegenden experimentellen Ergebnisse möglich ist.

Anfänglich wurden die Cl-Atome als Punkte betrachtet und die Streuung des C-Atomes vernachlässigt. Das ergab für die zu erwartende Streuintensität die Darstellung

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} 4 \left| 1 + 3 \frac{\sin x}{x} \right| \qquad (17)$$

mit

$$x = k s l = 4\pi \frac{l}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \qquad (17')$$

wenn die Streuamplitude eines Cl-Atomes gleich 1 gesetzt wird und l der Abstand von Cl zu Cl bedeutet.

Natürlich muß man eigentlich auch das C-Atom mit berücksichtigen. Tut man das, immer noch vom Standpunkt der Punkttheorie aus, so

1) Nach Fertigstellung dieser Arbeit fanden wir eine ähnliche Bemerkung bei W. L. Bragg und S. West, Zeitschr. f. Kristallogr. **69**, 118, 1929.

2) J. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

1) Diese Bemerkung wird treffend illustriert durch einige Berechnungen von R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood: Proc. Roy. Soc. (A) **125** 401. 1929 über die Streuung von Aluminiumionen verschiedener Wertigkeit.

2) Vgl. die dahingehenden Schlußbemerkungen von E. Fermi in: Leipziger Vorträge, loc. cit.

hat man für die Intensität die Darstellung

$$I = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left\{4\left|1+3\frac{\sin x}{x}\right| + 8\cdot\frac{6}{17}\frac{\sin x'}{x'} + \left(\frac{6}{17}\right)^2\right| \qquad (18)$$

zu benutzen, weil jetzt neben den Interferenzen der *Cl*-Atome selbst auch noch die Interferenzen zwischen dem *C*-Atom und den *Cl*-Atomen zu berücksichtigen sind. Der Faktor $\frac{6}{17}$ mißt das Verhältnis der Streuamplituden der beiden Atome *C* und *Cl*, welches gleich dem Verhältnis der Elektronenzahlen 6, resp. 17 gesetzt ist. Die Größe x' ist eine Abkürzung für

$$x' = k\,s\,l' = 4\pi\frac{l'}{\lambda}\sin\frac{\vartheta}{2}, \qquad (18')$$

wobei l' der Abstand $C - Cl$ ist, welcher auf Grund des Tetraederbildes durch

$$l' = \frac{l}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}$$

ersetzt werden kann, so daß die Beziehung besteht

$$x' = \frac{x}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}. \qquad (18'')$$

Zur Veranschaulichung ist in Fig. 4 die geschweifte Klammer aus (18) nach Division durch 4 als Funktion von x/π gezeichnet. So erhält man die obere Kurve. Für sehr große Werte von x/π würden die Ordinaten dieser Kurve daher nach dem Werte $1 + 4\left(\frac{17}{6}\right)^2 = 1{,}03$ konvergieren. Die Änderung gegenüber (17) beruht praktisch allein auf der Interferenz der *C*-Streuung mit der *Cl*-Streuung, welche durch das zweite Glied in der geschweiften Klammer gemessen wird. Abgesehen von einer geringen Verschiebung der Maxima und Minima beschränkt sich der Effekt auf eine Erhöhung des zweiten Maximums.

Der Hauptpunkt ist indessen hier der Einfluß der Atomgröße und dieser muß jetzt noch berücksichtigt werden. Das geschieht nach den vorgebrachten Überlegungen, indem man für

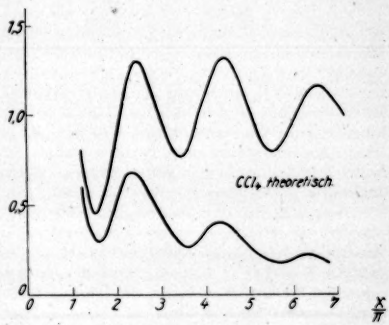


Fig. 4.

ein Atom der Elektronenzahl z die Streuamplitude nicht einfach proportional z setzt, sondern mit Rücksicht auf die Elektronenverteilung dafür den Ausdruck

$$\psi = z\,\Phi(k\,s\,a)$$

nach (16) und (14) substituiert. Dabei ist dann die für das Atom charakteristische Länge a nach (9) resp. (9′)

$$a = \frac{0{,}47}{z^{1/3}}\ \text{Å}$$

und $\Phi(u)$ die in Fig. 3 als Funktion von u gezeichnete, universellgültige Kurve. Nennen wir den Amplitudenfaktor für die *Cl*-Atome ψ_1, und für das *C*-Atom ψ_2, so erhält man für die Streuintensität jetzt den Ausdruck

$$I = \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\left\{4\,\psi_1^2\left|1+3\frac{\sin x}{x}\right| + 8\,\psi_1\psi_2\frac{\sin x'}{x'} + \psi_2^2\right| \qquad (19)$$

in dem x und x' die frühere Bedeutung haben. Explizite ist ferner für das *Cl*-Atom mit 17 Elektronen

$$\psi_1 = 17\,\Phi\left(k\,s\,\frac{0{,}47}{17^{1/3}}\right)$$

und für das *C*-Atom

$$\psi_2 = 6\,\Phi\left(k\,s\,\frac{0{,}47}{6^{1/3}}\right),$$

wenn die Wellenlänge in Å gemessen wird.

Die Kurve, welche durch (19) dargestellt wird, ist nunmehr in Fig. 4 ebenfalls eingetragen (die untere Kurve). Um sie mit der nach der Punkttheorie mittels (18) berechneten Kurve vergleichbar zu machen, ist nicht die geschweifte Klammer von (19) selbst aufgetragen, sondern das, was man durch Multiplikation dieser Klammer mit dem Faktor $\frac{1}{4}\frac{1}{17^2}$ erhält. Die Abszissen sind nach wie vor

$$x = k\,s\,l.$$

Um die Zeichnung ausführen zu können,

mußte daher ein Verhältnis Atomradius zu Atomabstand angenommen werden. Das geschah so, daß aus dem Vergleich der Punkttheorie mit den Messungen der Abstand l von Cl zu Cl (angenähert) bestimmt wurde zu $l = 3{,}1$ Å. Nennen wir a_1 die für das Cl-Atom charakteristische Länge, so ist das Argument der zu Cl gehörigen Φ-Funktion

$$k s a_1 = k s l \frac{a_1}{l} = x \frac{a_1}{l}$$

Hierin wurde nun für a_1 die früher angegebene Länge

$$a_1 = \frac{0{,}47}{17^{1/3}} \text{ Å}$$

und für l der oben genannte Abstand $l = 3{,}1$ Å eingesetzt. Daraufhin konnten die Streufunktion ψ_1 als Funktion von x gezeichnet werden. Ebenso wurde für ψ_2 verfahren.

Man sieht aus Fig. 4 zunächst, daß durch die inneren Interferenzen die Gesamtintensität wesentlich verkleinert wird und zwar um so stärker, je größer x, d. h. je größer der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ist. Gleichzeitig werden die Maxima der verschiedenen Ordnungen um so mehr abgeflacht, je höher die Ordnungszahl ist.

Nachdem nunmehr eine theoretische Streukurve für das CCl_4-Molekül erhalten ist, in welcher auch die Atomgröße gebührend berücksichtigt ist, können wir daran gehen, den Abstand $Cl - Cl$ endgültig zu bestimmen. Die Abszisse der Kurve ist, wie schon hervorgehoben, die Größe $x = ksl$; durch geeignete Wahl von l können wir nun versuchen, die Kurve so in horizontaler Richtung zu dehnen, daß die Maxima und Minima auch absolut genommen für diejenigen Winkel auftreten, für welche sie beobachtet wurden.

Inzwischen sind Beobachtungen an CCl_4-Dampf gemacht worden mit drei verschiedenen Apparaten, alle vom Typus des früher skizzierten (Berichte der math.-naturwiss. Klasse der Sächsischen Akademie **81**, 29, 1929).

Der erste Apparat eignete sich besonders für kleine Streuwinkel bis zu $\vartheta = 8^0$ herunter, der zweite war für einen mittleren Winkelbereich geeignet, der dritte war konstruiert für Beobachtungen unter großem Streuwinkel. Die erhaltenen Aufnahmen wurden mit einem Zeißschen registrierenden Photometer registriert[1]). Eine solche Registrierkurve[2]), welche die beiden ersten Maxima enthält, zeigt Fig. 5.

1) Die letzten Registrierkurven wurden im Leipziger Institut aufgenommen mit einem Zeißschen Instrument, für dessen Überlassung durch die Notgemeinschaft ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

2) Die Aufnahme der Streustrahlung selber erforderte eine Belichtungszeit von etwa 5 Stunden.

Gleichzeitig wurden Intensitätsmarken registriert, die mit Hilfe eines rotierenden Sektors aufgenommen waren. Es war daher möglich, die registrierten Elektrometerausschläge in Intensitäten umzuwerten. Das Resultat zeigt Fig. 6[1]).

Fig. 5.

Die Intensitätskurven der verschiedenen Apparate hatten größere Bereiche gemeinsam und paßten vorzüglich zusammen. Als Abszisse ist die Größe $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ gewählt. Zur Verfügung steht der Bereich $0 < s < 2$; man sieht, daß die Beobachtungen den ganzen Bereich bis auf zwei kleine Stücke am Anfang und Ende überdecken. Die Interferenzmaxima 1., 2. und 3. Ordnung sind deutlich zu erkennen. Vergleicht man die experimentelle Kurve in Einzelheiten mit einer in ungefähr gleichem Maßstabe gezeichneten theoretischen Kurve (siehe Fig. 7), so besteht

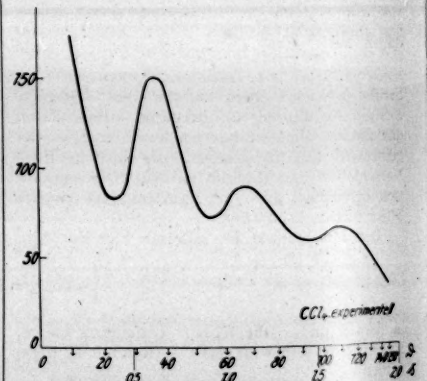


Fig. 6.

der Hauptunterschied darin, daß die Maxima bei der theoretischen Kurve etwas spitzer sind, als bei der experimentellen. Zum kleineren Teile

1) Die Kurve ist schon korrigiert, sowohl für die Absorption in der Aufnahmekamera, wie bezüglich der Polarisation.

mag das darauf beruhen, daß im Experiment keine ganz reine monochromatische Strahlung durch die Filterung erzielt wird und praktisch die sekundären Strahlenbündel endliche Öffnung haben. Voraussichtlich ist aber der wesentliche Punkt der, daß in der theoretischen Kurve die Wärmebewegung der Atome im Molekül nicht mit berücksichtigt wurde.

In der experimentellen Kurve sind 6 Punkte ausgezeichnet, 3 Minima und 3 Maxima; die zugehörigen experimentellen Werte von $s = 2 \sin \frac{\vartheta}{2}$ wurden bestimmt. So erhielten wir also 6 unabhängige Bestimmungen des Abstandes l. In

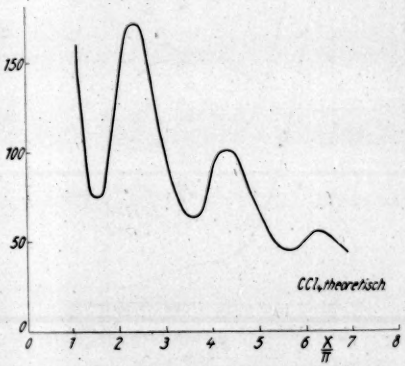


Fig. 7.

der folgenden Tabelle I stehen in der vierten Kolonne die aus der theoretischen Kurve entnommenen Werte von x/π; die fünfte Kolonne enthält die beobachteten Werte von s, die letzte Kolonne den daraus berechneten Abstand l. Als Beispiel für die Rechnung gelte das folgende.

Tabelle I.

	Theoretisch $\frac{x}{\pi}$			s beob.	l (Å. E.)
	Cl_4 (·)	CCl_4 (·)	CCl_4 (o)		
1. Min.	1,43	1,50	1,60	0,411	3,00
1. Max.	2,47	2,48	2,38	0,618	2,97
2. Min.	3,47	3,42	3,60	0,93	2,98
2. Max.	4,48	4,44	4,30	1,10	3,01
3. Min.	5,48	5,50	5,70	1,46	3,00
3. Max.	6,48	6,56	6,30	1,64	2,96

Für das erste Minimum ist nach Ausweis der vierten Spalte $\frac{x}{\pi} = 1{,}60$, andererseits ist definitionsgemäß $x = k s l = 2\pi s \frac{l}{\lambda}$. Beobachtet ist $s = 0{,}411$, also folgt mit $\lambda = 1{,}539$ Å, wie in der letzten Spalte angegeben:

$$l = \frac{1{,}60}{2 \cdot 0{,}411} 1{,}539 = 3{,}00 \text{ Å}.$$

Damit auch der Einfluß der Atomgröße auf die Lage der Maxima und Minima beurteilt werden kann, habe ich in der dritten Kolonne die Werte von x/π eingetragen, die man erhält, wenn man die Zahlen der nach der Punkttheorie entworfenen theoretischen Kurve entnimmt. Die Punkttheorie ist dadurch bezeichnet, daß in der Überschrift ein Punkt neben CCl_4 gedruckt wurde, während die mit Berücksichtigung der endlichen Atomgröße berechneten Zahlen durch einen Kreis in der Überschrift gekennzeichnet sind. Schließlich enthält die Tabelle in der zweiten Kolonne noch diejenigen Werte von x/π, welche die Punkttheorie ergibt, unter Vernachlässigung der Streuwirkung des zentralen C-Atomes.

Vergleicht man die 6 erhaltenen Werte von l untereinander, so sieht man, daß die Übereinstimmung recht gut ist und daß behauptet werden kann, der Abstand $Cl - Cl$ sei auf etwa $\pm$ 1 Proz. genau bestimmt worden zu $l = 2{,}99$ Å. Früher

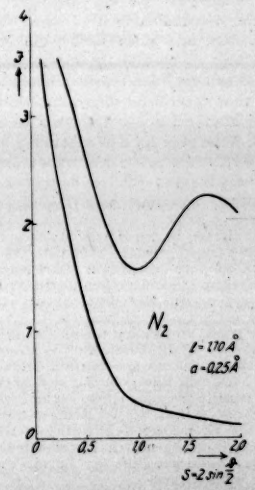


Fig. 8.

ergab sich unter Zuhilfenahme der Punkttheorie (Sächs. Akad. loc. cit.) für l der Wert 3,1 Å.

Es ist interessant festzustellen, daß man mit Hilfe der Braggschen Radien (0,77 Å für C

und 1,05 Å für Cl) auf Grund des Tetraedermodelles den Wert $l = 2{,}98$ Å errechnen kann.

Früher (Sächs. Akad. loc. cit.) wurden mit der CCl_4-Aufnahme die Streuungen an $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 verglichen und geschlossen, daß bei Verminderung der Zahl der Chlor-Atome eine Abstandvergrößerung derselben eintritt. Damals wurden die Korrektionen, die auf der endlichen Atomgröße beruhen, noch nicht berücksichtigt. Jetzt stellt sich heraus, daß auch unter Hinzunahme dieser Korrektionen die frühere Behauptung richtig bleibt. Nur sind die prozentualen Änderungen etwas kleiner als aus den dort angegebenen (als vorläufig bezeichneten) Zahlen hervorgeht. Ein ausführlicher Bericht über diese Fragen wird von Herrn Bewilogua verfaßt werden[1]).

5. Es sollen jetzt einige Fälle besprochen werden, die zur Zeit noch bearbeitet werden, so daß eine so eingehende Diskussion wie oben noch nicht gegeben werden kann. Ich mache das, um zu zeigen, daß die Voraussagen, welche auf Grund der nach Thomas-Fermi berechneten Streukurve gemacht werden können, jedenfalls den qualitativen experimentellen Ergebnissen entsprechen und daher als Richtschnur wertvoll sind.

Herr Gajewski hat im Leipziger Institut eine Reihe von Aufnahmen gemacht für zweiatomige Gase, oder doch solche, die bezüglich der Streuung als zweiatomig angesehen werden können. Nach der Punkttheorie müßte man z. B. im Falle von N_2 bei Benutzung von Cu-Strahlung ein erstes Interferenzmaximum erwarten bei etwa $\vartheta = 120^0$, wenn man für den Abstand $N-N$ den Wert $l = 1{,}10$ Å einsetzt, den Rasetti aus dem mit Hilfe des Raman-Effektes bestimmten Trägheitsmoment[2]) berechnet hat. Das Experiment ergibt kein solches Maximum. Berücksichtigt man nun die Ausdehnung der Atome, so wie das oben auseinandergesetzt wurde, dann folgt eine Streukurve, die mindestens qualitativ dem experimentellen Ergebnis entspricht. Der starke Abfall der Intensität, welcher durch die endliche Ausdehnung der Atome hervorgerufen wird, flacht das Maximum so ab, daß es als solches nicht

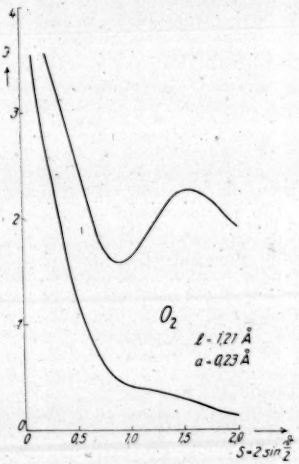


Fig. 9.

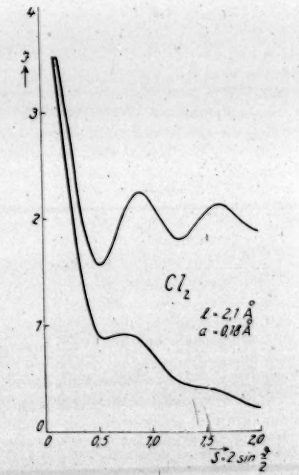


Fig. 10.

1) Inzwischen ist den Herren Mark und Wierl der schöne Versuch gelungen (Naturwiss. **18**, Heft 9, 205, 1930), die hier diskutierten Interferenzen auch mit Kathodenstrahlen zu erhalten, deren Wellenlänge im Sinne von de Broglie etwa 30 mal kleiner war, als die von uns hauptsächlich benutzte Röntgenwellenlänge. Sie geben als Resultat ihrer Messung für CCl_4 den Abstand $l = 3{,}14$ Å. Dieser Wert sollte aber, ähnlich wie das hier mit unserem früheren Wert $l = 3{,}1$ Å geschah, noch mit Rücksicht auf den allgemeinen Intensitätsabfall korrigiert werden, der bei Elektronenstrahlen ebenso auftritt, wie bei Röntgenstrahlen und übrigens auf Grund der Schrödinger-Gleichung wenigstens für genügend schnelle Elektronen leicht in ähnlicher Weise mit Hilfe der Fermi-Verteilung berechnet werden kann.

Herr Mark bemerkt, daß Herr Bothe gelegentlich eines Vortrages von mir in Zürich auf die Möglichkeit hinwies, Elektronenstrahlen an Stelle von Röntgenstrahlen zu verwenden. Ich darf hier zusätzlich bemerken, daß nach einem früheren Vortrage von mir in der Berliner Physikalischen Gesellschaft Herr Pringsheim eine ähnliche Bemerkung machte.

2) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

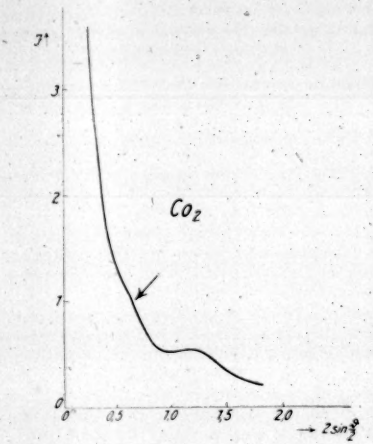


Fig. 11.

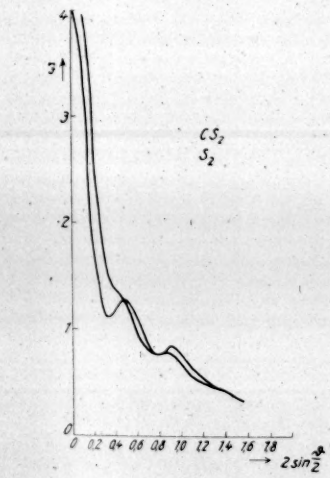


Fig. 12.

mehr erkennbar ist. Die Verhältnisse werden durch Fig. 8 veranschaulicht; die obere Kurve würde für punktförmige Atome gelten, die untere Kurve berücksichtigt die endliche Größe der Elektronenhülle. Hier ist, wie in allen folgenden Kurven der Faktor $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$ weggelassen worden, die Polarisation der Streustrahlung blieb also unberücksichtigt. Die Abszisse ist stets $s = 2\sin\frac{\vartheta}{2}$. Mit zunehmendem Atomgewicht konzentriert sich nach dem Früheren die Dichte der Elektronenladung um den Kern (die charakteristische Länge $a = \frac{0{,}47}{Z^{1/3}}$ wird kleiner); andererseits nimmt die Größe der Atome (Größe gemeint im Sinne ihres Raumbedarfes) zu. Vergleicht man daher zweiatomige Moleküle mit Atomen verschiedenen Atomgewichtes, so sollte die Interferenz zwischen den beiden Atomstreustrahlungen deutlicher werden mit zunehmendem Atomgewicht. Ein Versuch dieses zu veranschaulichen, bilden die weiteren Kurvenbilder Fig. 9 und 10. Die erstgenannte Figur bezieht sich auf Sauerstoff, die zweite auf Chlor. Die oberen Kurven stellen wieder das Ergebnis der Punkttheorie dar, während bei den unteren Kurven die Ausdehnung der Atome berücksichtigt ist. Bei O_2 kann sich das Interferenzmaximum schon ein wenig besser durchsetzen und bei Cl_2 mit einem wesentlich größeren Atomabstand und mit besserer Konzentration der Elektronen um die Kerne ist ein stärkeres Hervortreten zu erwarten.

Die Versuche, welche Gajewski an N_2 und O_2 ausgeführt hat, lieferten Ergebnisse, die allem Anscheine nach mit den oben geschilderten Erwartungen übereinstimmen. Nur Cl_2 haben wir bisher noch nicht untersucht; unsere Erfahrungen mit der Verbindung CH_2Cl_2, in welcher 2 Cl-Atome durch ein C-Atom verbunden sind, entsprechen indessen den Erwartungen und lassen vermuten, daß das für Cl_2 entworfene Streubild mit der Wirklichkeit weitgehend übereinstimmen wird.

In ähnlicher Weise werden die Überlegungen illustriert durch die experimentellen Ergebnisse, die bei der Durchstrahlung der Moleküle CO_2 und CS_2 erhalten werden. Die Kohlensäure ergibt einen allgemeinen Abfall, jedenfalls ohne ausgesprochenes erstes Maximum, während bei Schwefelkohlenstoff die ersten beiden Interferenzbanden deutlich herauskommen. Die Verhältnisse nach der Theorie werden durch die Kurven Fig. 11 und Fig. 12 dargestellt. In der CO_2-Kurve ist durch einen Pfeil diejenige Stelle angedeutet, wo das erste Maximum nach der Punkttheorie hinkommen sollte. In Fig. 12, die sich auf CS_2 bezieht, sind zwei Kurven gezeichnet: die mit den ausgeprägten Maxima entstand unter Vernachlässigung der Streuung des C-Atomes, in der glatter verlaufenden Kurve sind alle 3 Atome berücksichtigt. Das Experiment hatte bei CS_2 ein Ergebnis, das vielleicht mehr einer Zwischenkurve ähnlich ist. Erst nach Ausführung einer genaueren Reduktion der Schwärzungskurve

wird indessen eine endgültige Entscheidung getroffen werden können.

Schließlich ist noch in einer letzten Kurve, Fig. 13, eingezeichnet, was theoretisch zu erwarten ist für die beiden cis-trans-isomeren Äthylenderivate, $C_2H_2Cl_2$, über die wir neulich (P. Debye, Physik. Zeitschr. **31**, 142, 1930) berichteten. Es war, wie dort angegeben, experimentell feststellbar, daß die ersten Maxima für die beiden Isomere unter verschiedenen Winkeln auftreten und zwar für die trans-Verbindung (mit

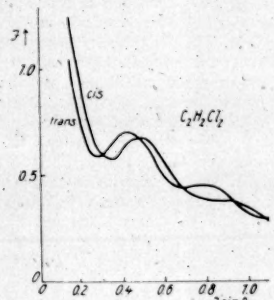


Fig. 13.

dem größeren Abstand $Cl-Cl$) unter einem kleineren Winkel, als für die cis-Verbindung. Überdies ist experimentell bei der trans-Verbindung das Maximum zweiter Ordnung viel deutlicher als bei der cis-Verbindung, was ebenfalls der nach der Theorie entworfenen Fig. 13 entsprechen würde. Dagegen liegt es dem ersten Maximum näher als nach der theoretischen Kurve, in welcher aber die Streuung der C-Atome noch nicht berücksichtigt ist. Einen genaueren Bericht über die diesbezüglichen experimentellen Resultate wird Herr Ehrhardt geben.

Alles im allem ist klar, daß unter Berücksichtigung der Atomdimension (auf Grund der Thomas-Fermi-Verteilung) die Interferenztheorie der molekularen Streuung Resultate liefert, die weitgehend mit unseren experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

Leipzig, den 6. März 1930.

(Eingegangen 6. März 1930).

Über optisch leere, kristalline Flüssigkeiten und über die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten.

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

Von D. Vorländer.

Vor 2 Jahrzehnten habe ich in den Aryliden-*p*-amino-*α*-methylzimtsäureestern Substanzen entdeckt, die mehrere kristallin flüssige (kr. fl.) Phasen geben, von denen einige zwischen Objektträger und Deckglas oder auch nur auf einer Glasfläche ausgebreitet vollständig klar und durchsichtig, ultramikroskopisch optisch leer sind[1]). In ihrem optischen Verhalten gleichen diese Schichten den senkrecht zur optischen Achse geschnittenen einachsigen festen Kristallplatten vollständig. Allerdings, sobald sie bewegt werden, etwa zu fließen anfangen, werden sie in ihrer Ordnung gestört und trübe. Ich erwähne besonders den *p*-Äthoxybenzal-*p*-amino-*α*-methylzimtsäureäthylester, kurz genannt: Aethoxyester. Jede Silbe in dem langen Namen hat ihre besondere Bedeutung: Die Para-Stellung der Gruppen ist nach meiner chemischen Theorie der kr. Flüssigkeiten wesentlich für die lineare Gestalt des Moleküls; durch das *α*-Methyl wird die Substanz gegen Hitze beständiger, niedriger schmelzend, aber auch in den kr. fl. Eigenschaften durch Verzweigung der Kette geschwächt; deshalb sind zur Stärkung der kr. fl. Eigenschaften die Doppelbindung des Zimtsäureesters und die beiden Aethyle an den Enden des Moleküls notwendig. Der Ester bildet zwei kr. fl. Phasen, von denen die eine monotrop zur kr. festen Phase und ziemlich dickflüssig (kr. fl. II) ist; diese gibt die am straffsten einachsig geordnete und aufgerichtete, optisch leere kr. Flüssigkeit. Die andere kr. fl. Phase I ist zwar gleichfalls einachsig aufgerichtet, aber infolge ihrer größeren Beweglichkeit nur in dünneren Schichten klar:

$$\text{am. fl.} \overset{124^0}{\rightleftarrows} \text{kr. fl. I} \overset{96^0}{\rightleftarrows} \text{kr. fest}$$
$$\text{kr. fl. I} \overset{76^0}{\rightleftarrows} \text{kr. fl. II}$$

Der Aethoxyester ist vielfach zu physikalischen Messungen benutzt worden. Der Übergang von kr. fl. I zu kr. fl. II erfolgt ruckartig unter plötzlicher Änderung der Doppelbrechung und anderer Eigenschaften. Indessen fehlt doch die Hauptsache: eine genauere Angabe über die Zähigkeit jener bemerkenswerten optisch leeren kr. fl. Phase II, von der ich früher nur sagen konnte,

1) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 2033, 1908.

Dichte und Zähigkeit des p-Aethoxybenzalamino-α-methylzimtsäureaethylesters.

1. Messung bei sinkender Temperatur.

Temperatur	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
129,7	1,036	0,069	am. fl.
127,8	1,037	0,072	,,
126,8	1,038	0,074	,,
125,8	1,039	0,076	,,
124,9	1,040	0,079	,,
123,9	1,042	0,080	,,
122,9	1,043	0,082	,,
122,0	1,044	0,073	kr. fl. I Anfang
121,2	1,045	0,066	kr. fl. I
120,3	1,046	0,067	,,
118,3	1,048	0,068	,,
113,7	1,053	0,075	,,
107,8	1,058	0,086	,,
103,4	1,061	0,095	,,
97,6	1,067	0,11	,,
95,2	1,069	0,115	,,
90,3	1,074	0,14	,,
88,3	1,075	0,15	,,
81,0	1,082	0,21	,,
75,5	1,085	0,25	,,
Substanz zu jeder Messung amorph aufgeschmolzen und abgeschreckt.			
75,5	1,087	3,3	kr. fl. II Anfang
75,0	1,088	8,2	kr. fl. II
74,3	1,089	9,9	,,
73,2	1,090	13	,,
72,0	1,091	18	,,
71,0	1,093	24	,,

2. Messungen bei steigender Temperatur.

95,2	1,069	0,119	kr. fl. I
96,6	1,068	0,114	,,
97,6	1,067	0,111	,,
98,6	1,066	0,106	,,
99,5	1,065	0,105	,,
101,5	1,063	0,101	,,
103,4	1,061	0,095	,,
105,3	1,060	0,089	,,
107,3	1,058	0,086	,,
109,1	1,056	0,081	,,
111,0	1,054	0,078	,,
113,7	1,051	0,075	,,
116,5	1,049	0,073	,,
119,3	1,045	0,067	,,
121,1	1,042	0,066	,,
122,5	1,041	0,082	am. fl.
123,0	1,040	0,079	,,
126,0	1,037	0,076	,,
128,7	1,035	0,071	,,

Die Bestimmungen der Dichte des Aethoxyesters hatte bereits Dickenschied[1]) ausgeführt, dessen Messungen wir zum Teil benutzen konnten. Einige Angaben über die Dichte desselben Esters befinden sich in der Untersuchung von F. M. Jaeger über die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie der Flüssigkeiten[2]).

1) Diss. Halle, 1908.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **101**, 154, 1917.

daß sie etwa die Zähigkeit einer klaren dicken Zuckerlösung habe. Erst in der Nachkriegszeit war ich dank der Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft imstande, mir kr. fl. Substanzen in solcher Menge herzustellen, um die Zähigkeitsmessungen durchzuführen. Mit Hilfe eines bedeutend verkleinerten Lawaczeck-Viskosimeters[1]), in welchem ein Metallstab innerhalb eines Glasrohres hinabfällt, das im Heizbad stehend mit der zu untersuchenden kr. Flüssigkeit gefüllt ist, gelang es, mit etwa 5—8 ccm der Schmelze auszukommen. Die Kippvorrichtung des Original-Lawaczeck-Viskosimeters war nicht verwendbar. Wir haben deshalb den geeichten Metallstab — Aluminium für geringere, vergoldetes Eisen für mittlere, Silber für größere Zähigkeit — an einem dünnen Platindraht befestigt und aufgehängt, so daß das Fallen ebenso wie das Wiederhochziehen des Metallstabes (nach jeder Messung) leicht vonstatten ging. Ich bringe in den folgenden Zahlen die Resultate einer Untersuchung, die ich gemeinsam mit Adolf-Henrich Krummacher[2]) an dem genannten Aethoxyester durchführen konnte.

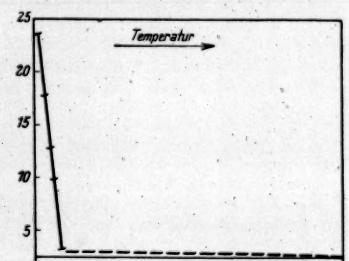
Temp.	Dichte	
95°	1,0673	kr. fl. I
115°	1,0491	am. fl.
120°	1,0428	,,
140°	1,0257	,,
160°	1,0086	,,

Die Dichte gehört zu denjenigen Eigenschaften, die sich bei den kr. fl. Umwandlungen am wenigsten sprunghaft zeigen, dagegen beim Erstarren zur kr. festen Phase zuweilen so stark ändern, daß die Glasgefäße infolge der Volumänderung zertrümmert werden.

Um einen Vergleich zu haben, seien einige Werte für die Zähigkeit η im gleichen Maße (in Poisen), wie im Kurvenbilde, nach Landolt-Börnsteins Tabellen angegeben: η für Wasser von $20^0 = 0{,}01006$, für Rizinusöl von $16{,}1^0 = 13{,}704$, für Rizinusöl von $6{,}5^0 = 32{,}95$. Die amorphe Schmelze des Aethoxyesters hat nach dem unteren Kurvenbilde zwischen 129^0 und 122^0 eine Zähigkeit von 0,071 bis etwa 0,082, ist also 7—8mal dickflüssiger als Wasser[3]). Kr. fl. I ist bei der Entstehung ($121—123^0$) anfangs dünner flüssig, als die amorphe Schmelze,

1) Zeitschr. V. d. I., S. 677, 1919; Heinze, Diss. Berlin, 1925; Erk, Chem. Zentralbl. **1**, 723, 1928.
2) Diss. Halle, 1929.
3) Auf dem oberen Kurvenbilde sind die Messungen von dem unteren Kurvenbilde durch die punktierte fast horizontale Linie angedeutet.

eine Erscheinung, die Rudolf Schenck[1]) an einigen anderen kr. fl. Substanzen bereits beobachtet hat. Die Zähigkeit der kr. fl. Phase I nimmt dann temperaturabwärts zu, so daß der anfängliche Wert von 0,066 in der Nähe des Umwandlungspunktes zu kr. fl. I bei 75,5° auf 0,25, etwa auf das 4fache gestiegen ist. Bei der Umwandlung von kr. fl. I zu kr. fl. II bei 74—76°, die im Viskosimeter nur nach vorhergehender Unterkühlung der Schmelze zu beobachten ist,



Kurvenbild I. *p*-Aethoxybenzalamino-*a*-methylzimtsäureäthylester; Zähigkeit η.

erfolgt eine plötzliche gewaltige Zunahme der Zähigkeit, welche im oberen Kurvenbilde ersichtlich wird; bei 72—73° ist bereits die Zähigkeit des Rizinusöls mit dem 1400fachen Werte der inneren Reibung des Wassers erreicht. Kr. fl. II läßt sich bis auf Zimmertemperatur unterkühlen, wird dann stärker zähflüssig; doch ist in dem Fallrohr dieser Zustand nicht zu beobachten, weil vordem die kr. feste Phase hineinwächst.

Zusammen mit Kurt Thinius[2]) habe ich die bei den Umwandlungspunkten des Aethoxyesters zu erwartenden Wärmetönungen nachweisen können, obgleich die für kr. fl. II erforderliche Unterkühlung der Schmelze wegen der Apparatur weit schwieriger zu erreichen war, als bei den Zähigkeitsmessungen. Wir bedienten uns der nur wenig abgeänderten Differentialmethode von Roberts und Auston[1]). In der folgenden Tabelle ist deutlich ein Maximum in der Temperaturdifferenz Δ zwischen Heizbad und Schmelze, bei steigender Temperatur des äußeren Bades ersichtlich (in Milli-Volt am Thermoelement).

Zeit in Min.	außerhalb der Schmelze	innerhalb der Schmelze	
	Milli-Volt	Δ	
0	3,70	0,02	kr. fl. II
3	3,80	0,02	„
9	3,90	0,02	„
12	4,00	0,02	„
16	4,10	0,03	
18	4,30	0,04	kr. fl. I
20	4,35	0,03	
27	4,60	0,02	„
38	4,80	0,02	„
45	4,90	0,02	„
53	5,05	0,02	„

Wärmetönung Δ beim Übergang kr. fl. II → kr. fl. I des *p*-Aethoxybenzal-*p*-amino-*a*-methylzimtsäureäthylesters mit steigender Temperatur des äußeren Bades in Milli-Volt.

G. Tammann hat in seinem weit verbreiteten Buche über „Aggregatzustände" (1922), offenbar ohne meine Ester jemals gesehen zu haben, mitgeteilt, jene optisch leeren kristallinen Flüssigkeiten seien gar keine Flüssigkeiten, sondern feste „weiche Kristalle". Diese unrichtige Angabe ist zugunsten der Auffassung der kristallinen Flüssigkeiten als Emulsionen, welche nicht gut optisch leer sein können, erdacht worden.

Ebenso unmöglich wie die Emulsionshypothese ist die Schwarmhypothese. Nach letzterer sollen anisotrope Schwärme parallel gerichteter Moleküle innerhalb der amorphen Schmelze, also zwischen eingeordneten Molekülen, in den kr. Flüssigkeiten existieren. Durch lebhaftes Quirlen müßte man die „anisotropen Flüssigkeiten" isotrop machen und klären können; genau das Gegenteil trifft zu: durch Quirlen nimmt die Trübung der dünnflüssigen kr. Schmelzen zu. Wenn man den klaren Schmelzen des Aethoxyesters (kr. fl. II) sehr kleine Mengen (< 0,01 *pCt*) eines mit der amorphen Schmelze in jedem Verhältnis mischbaren isotropen Mediums (Zimtsäureäthylester, Olivenöl, Paraffinum liquidum) zusetzt, so wird die optisch leere und klare kr. fl. Schicht des Aethoxyesters sofort trübe und in ihrer Ordnung gestört.

W. Kast[2]) hat die Dielektrizitätskonstanten

1) Kr. Flüssigkeiten und fl. Kristalle, Leipzig 1905.
2) Diss. Halle, 1928, Zeit-Temperatur-Kurven hat G. Kreiss, Diss. Halle, 1926, aufgenommen.

1) Dittler, Mineralsynthetisches Praktikum, Leipzig 1914, S. 64; Fenner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 169, 1914.
2) Ann. d. Phys. (IV), **73**, 154. 1924.

einiger kr. fl. Schmelzen unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes gemessen und gefunden, daß die dünner flüssige kr. Phase I des Aethoxyesters[1]) sich beeinflussen läßt, aber im anderen Sinne als bei den *p*-Azoxyphenoläthern und beim Anisaldazin: „daß in dem einen Falle die Längsachse der Moleküle die Richtung ihrer kleinsten, im anderen Falle ihrer größten Dielelektrizitätskonstante wird". Man darf daraus schließen, daß die kr. fl. Phase I des Aethoxyesters verschieden ist von den übrigen genannten kr. Flüssigkeiten, eine Verschiedenheit, die auch in der abweichenden Neigung zur einachsigen Aufrichtung und in anderen Eigenschaften bemerkbar wird. Wenn aber dann bei Cholesterylbenzoat, Anisalaminozimtsäureäthylester und Azoxybenzoësäureäthylester nach Kast überhaupt kein Einfluß auf die Dielektrizitätskonstante bemerkbar wird, so könnte hierbei weniger die Art der kr. Flüssigkeiten, als deren größere Zähigkeit ausschlaggebend sein. —

Die verschiedenen Arten der kristallinen Flüssigkeiten.

Überblickt man die mannigfachen Formen und Arten der kr. Flüssigkeiten, so muß man zwei Arten anerkennen: A) die optisch inaktiven oder schwach aktiven, nicht pleochroitischen kr. Flüssigkeiten mit ihrem bei einachsiger Aufrichtung stets auftretenden optisch positiven Charakter der Doppelbrechung[2]); B) die stark pleochroitischen und zirkularen kr. Flüssigkeiten mit ihrem bei einachsiger Aufrichtung grundsätzlich optisch negativen Charakter der Doppelbrechung[2]).

Diese sind die beiden exakt festgestellten Hauptarten, von denen jede wieder in sehr verschiedenen Formen auftreten kann. Eine Ausnahme von jener Gesetzmäßigkeit im Charakter der Doppelbrechung bei A und B wird man niemals nachweisen können.

Die kr. fl. Phasen I und II meines Aethoxyesters gehören beide zur Art A. Die nicht pleochroitische inaktive Art A will man nun weiterhin dualistisch einteilen. Da wird zunächst die Zweiteilung bei O. Lehmann, fließende Kristalle — flüssige Kristalle, angeführt. Das Wort fließend im Gegensatz zu flüssig prägte O. Lehmann, als ich ihm den *p*-Azoxybenzoësäureaethylester und den *p*-Azoxyzimtsäureaethylester gesendet hatte mit der Zuschrift: „hier liegen besondere Formen vor, verschieden von Gattermanns Azoxyphenoläthern". Da ich weitere Präparate an O. Lehmann nicht verschickt habe, so blieb er lebenslänglich bei diesen ihm zugänglichen und bekannten Formen stehen. Mit den Worten flüssig und fließend sollte, abgesehen von der verschiedenen Gestalt der kr. Flüssigkeiten, hauptsächlich die verschiedene Zähigkeit veranschaulicht werden: flüssig = dünner flüssig, fließend = dicker flüssig.

Die oben genannten beiden kr. fl. Phasen des Aethoxyesters gehören nun zu keiner dieser inaktiven Gruppen „fließend — flüssig": Die kr. fl. Phase I ist zwar dünner flüssig, hat aber mit ihrer Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung keine Ähnlichkeit mit Gattermanns *p*-Azoxyphenoläthern, die sich im reinen Zustande nicht einachsig aufrichten lassen, und sie bildet auch keine Schlieren und Tropfen, wie die Azoxyphenoläther. Die zähe flüssige kr. Phase II des Aethoxyesters liefert keine konischen Gebilde[1]), Pocken und Stäbchen, wie meine *p*-Azoxykarbonsäureester, denen überdies die Fähigkeit zur einachsigen Aufrichtung zwischen zwei Glasflächen ganz fehlt, welche gerade bei den kr. Flüssigkeiten I und II des Aethoxyesters vorherrscht. Die Unterschiede treten konoskopisch zwischen gekreuzten Nikols scharf hervor.

Nach ihrer Zähigkeit lassen sich die kr. Flüssigkeiten nicht in verschiedene Arten einteilen, denn ich habe außer den gewöhnlichen als flüssig zu bezeichnenden Phasen alle Grade der Zähigkeit kennengelehrt, die möglich sind, bis zum zähen, kaum mehr fließenden kr. Harz, und bis zum spröden kr. Lack oder kr. Glas. Hier bestehen genau dieselben Verhältnisse, wie im amorphen Gebiet, wo man Flüssigkeiten „im engeren und im weiteren Sinne" hat unterscheiden wollen, doch ohne eine Grenze zwischen beide setzen zu können[2]). Schlieren und Stäbchen treten in sehr verschiedenem Zähigkeitsbereich auf. Zähe und spröde kr. Harze und Lacke sind oft in ihrer Struktur schlierig, obgleich sie nach jenem Dualismus gerade besonders dünnflüssig sein sollten; und Stäbchen-Formen sind oft recht beweglich, zumal bei ihrer Bildung in der Wärme, obgleich sie schwerer beweglich sein müßten. Doch treten bei dimorphen Substanzen, welche Schlieren und Stäbchen bilden, gewöhnlich die Schlieren bei höherer Temperatur und größerer Beweglichkeit, die Stäbchen aber umgekehrt bei tieferer Temperatur und mit geringerer Zähigkeit auf. Diese Reihenfolge kann indessen verursacht sein durch günstigere Bedingungen zur Ordnung der Moleküle bei tieferer Temperatur auch innerhalb des Bereichs einer und derselben Art von kr. Flüssigkeit.

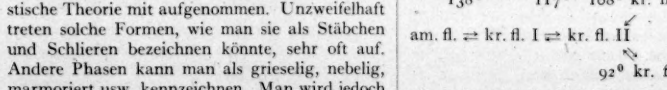
1) Kr. fl. II des Äthoxyesters wurde wegen mangelnder Unterkühlung nicht erreicht.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 641, 1911; Physik. Zeitschr. 15, 141, 1914.

1) Feldtkeller u. Walter, Zeitschr. f. Krist. **80**, 349, 1925.
2) Zeitschr. f. angew. Chem. **43**, 13, 1930.

Die weitere Zweiteilung der inaktiven kr. Flüssigkeiten bei Moll und Ornstein[1]) „Exfeste Phase — exflüssige Phase" beruht auf dem Gedanken, daß die kr. fl. Phasen verschieden sein könnten, je nachdem sie temperaturabwärts aus der amorphen Schmelze oder temperaturaufwärts beim Schmelzen der festen Kristalle entstünden. Die Annahme erwies sich als irrtümlich. Experimentell ergaben sich zwar Verschiedenheiten in der Lichtzerstreuung, aber exfest und exflüssig sind trotzdem gleich als Phasen. Daß in der Struktur der kr. fl. Phasen sehr oft Verschiedenheiten auftreten je nach der Vorgeschichte der Phasen, hat besondere, meist gute Gründe in der Adhäsion, Oberflächenwirkung, Anpassung an die vorangehende Phase usw.

Schließlich die Zweiteilung von G. Friedel[2]): smektische Phase — nematische Phase. Hier wurden neue Worte gebildet für das, was frühere Entdecker stäbchen- und schlierenförmig benannt hatten. Der Dualismus wird infolge optischer Erscheinungen an keilförmigen Schichten mit den möglichen Raumgruppen, — zweidimensional und eindimensional — begründet. An Stelle der reinen Empirie in den Worten Stäbchen und Schlieren wird in die Namengebung die dualistische Theorie mit aufgenommen. Unzweifelhaft treten solche Formen, wie man sie als Stäbchen und Schlieren bezeichnen könnte, sehr oft auf. Andere Phasen kann man als grieselig, nebelig, marmoriert usw. kennzeichnen. Man wird jedoch in solchen Worten nicht mehr, als eine höchst annähernde und doch notwendige Beschreibung, aber keine scharfe Abgrenzung der Formen erblicken dürfen. Ich halte die Zweiteilung Friedels für verfehlt und möchte wohl um Entscheidung bitten, welche der beiden kr. fl. Phasen meines Aethoxyesters nematisch, und welche smektisch sein soll, da sie beide weder Schlieren (wie Azoxyphenoläther) noch konische Gebilde oder Stäbchen (wie Azoxykarbonsäureester) geben. Vor der wissenschaftlichen Aufnahme der Friedelschen Nomenklatur möchte ich ernstlich warnen. Nematisch soll nach dem griechischen *νῆμα* = Faden oder Gespinnst bedeuten, aber faden- oder gespinnstförmige kr. Flüssigkeiten gibt es nicht. Das Wort smektisch ist nach dem griechischen *σμῆγμα* = Seife gebildet, aber die kr. Flüssigkeiten haben mit Seife ganz und gar nichts zu tun. Die Seife besteht überhaupt nicht aus flüssigen Kristallen, sondern aus inhomogenen anisotropen Kolloiden oder Miszellen bzw. aus Lösungen von Wasser in festen Kristallen. Der Verwechslung von Gallerten oder Kolloiden mit kr. Flüssigkeiten wird durch jenen Namen Tür und Tor geöffnet[1]). Nicht minder unglücklich ist das Wort mesomorph für krist. flüssig: die flüssigen Kristalle nehmen keine Zwischenstellung ein, sondern sie haben sowohl die Eigenschaften der amorphen Schmelzen als auch die der Kristalle, und sie sind Gebilde der primitiven, doch kraftvollen Äußerung des kristallinen Wesens der Stoffe. Man beachte den Widersinn, der ersichtlich wird, wenn mesomorphe" Substanzen isomorph, dimorph oder polymorph auftreten.

Wenn nun trotz aller Zweiteilungen inaktive kr. fl. Substanzen der Art A erscheinen, die drei und mehr kr. fl. Phasen geben, so wird der Dualist natürlich die Existenz der dritten und jeder weiteren Phase bestreiten, wie dies Friedel[2]) an meinem Anisal-p-aminozimtsäureäthylester — kurz genannt Anisalester — wirklich getan hat. Ich habe diesen Ester wiederholt beschrieben[3]), will daher nur angeben, daß im Gegensatz zu dem Aethoxyester durch Fortfall des α-Methyls die kr. fl. Eigenschaften wachsen, die Unterkühlung also bei der Entstehung der Phasen weniger mitspricht:



Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Anisalester mindestens 3 kr. fl. Phasen gibt, von denen kr. fl. III — die Numerierung erfolgt stets temperaturabwärts — zu den kr. Harzen gehört, während kr. fl. II konische Gebilde und Stäbchen besonderer Art bildet (verschieden von den Stäbchen der Azoxykarbonsäureester), und kr. fl. I fast der kr. fl. I. Phase des Aethoxyesters gleicht.

Wieder infolge der dankenswürdigen Unterstützung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft konnte ich zusammen mit Adolf-Henrich Krummacher die Zähigkeitsmessungen der drei kr. fl. Phasen des Anisalesters ausführen und mit Kurt Thi-

1) Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam **20**, 210 (1917). R. Riwlin, Diss. Utrecht 1923.

2) Ann. Physique **18** (1922).

1) P. von Weimarn hat in mehreren Abhandlungen doppelbrechende Bariumsulfat-Gallerten und ähnliche Dinge für aggregativ krist. flüssig gehalten. In dem Buche von Ambronn und Frey „Das Polarisationsmikroskop" (1926) werden als „flüssige" Kristalle Myelinformen aus Lezithin, Natriumoleat, Ammoniumoleat (+ Wasser) beschrieben. Der Irrtum ist auf O. Lehmann zurückzuführen, welchem Unterschiede in stofflicher Richtung ganz fremd waren.

2) Compt. rend. **180**, 892 (1925). Chem. Z. II, 1925, 172.

3) Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924, S. 80. Zeitschr. phys. Chem. **57**, 301, 1906. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 4530, 1907.

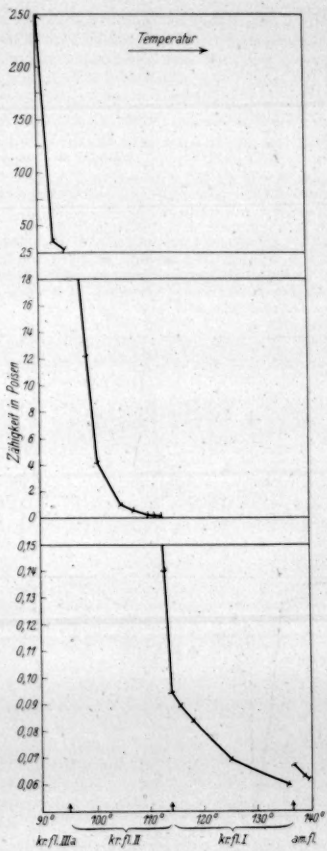
nius die Übergangspunkte durch Feststellung der relativen Wärmetönungen kennzeichnen.

Dichte und Zähigkeit des Anisal-*p*-aminozimtsäureaethylester.

Temperatur	Dichte	Zähigkeit in Poisen	
139,5	1,063	0,062	amorph
138,5	1,064	0,063	,,
136,5	1,066	0,067	,,
135,5	1,067	0,060	kr. fl. I
124,9	1,078	0,070	,,
118,3	1,084	0,085	,,
115,6	1,095	0,089	,,
113,8	1,097	0,094	(Übergang)
112,8	1,101	0,14	kr. fl. II
112,4	1,101	0,20	,,
111,0	1,102	0,26	,,
110,0	1,104	0,31	,,
107,2	1,107	0,84	,,
105,3	1,110	1,00	,,
100,5	1,114	4,2	,,
98,5	1,115	12	,,
94,7	1,119	29	,,
92,7	1,120	37	,,
90,3	1,122	$2{,}5 \cdot 10^2$	kr. fl. IIIa
89,5	1,123	$4{,}8 \cdot 10^3$	,,

Der Anisalester zeigt in seiner Zähigkeit beim Übergang am fl. → kr. fl. I eine ganz ähnliche Erscheinung wie der Aethoxyester, und beim Übergang kr. fl. I → kr. fl. II ein starkes Ansteigen der Kurve; die Zähigkeit erreicht noch vor dem Übergang in kr. fl. III^a sehr beträchtliche Werte, bei 95° $\eta = 28{,}7$. Der Übergang kr. fl. II → kr. fl. III^a, der äußerlich an einer plötzlichen Aufhellung der trüben Schmelze im Fallrohr gut zu sehen ist, bewirkt eine erneute sehr große Steigerung der Zähigkeit, die bei 89,5° $\eta = 4{,}8 \cdot 10^3$ erreicht. Tiefer mit der Temperatur zu gehen, gelang uns nicht, weil dann langsam hineinwachsend die kr. feste Phase erschien und der Fallkörper steckenblieb. Beim Aufwärtsgehen mit der Temperatur in der kr. festen Phase und bei einstündigem Halten der Temperatur auf 105° war eine Bewegung des in der Substanz frei schwebenden Silber-Fallkörpers nicht zu beobachten. Die fragliche Phase kr. fl. III^b ist somit als kr. Harz mit der von uns angewandten Methode in ihrer Zähigkeit ($? \eta > 10^5$) nicht mehr zu erfassen. Auch kr. fl. III^a ist noch vor dem Erstarren zur kr. festen Phase, die in ihrer Gestalt völlig verschieden ist von den kr. fl. Phasen, so zähe, daß beim Herausziehen eines eingeschmolzenen Glasstabes Teile der kr. fl. Masse herausbröckeln; gleichwohl ist diese Masse nicht kr. fest, und sie besteht auch nicht aus festen weichen Kristallen[1]).

1) Daß solche kr. Harze nicht aus einem Brei von in amorpher Schmelze eingebetteten festen Kristallen bestehen, ließ sich bei einer gemeinsam mit F. Rinne in Leipzig durchgeführten Röntgenanalyse des Anisal-α-aminonaphthyl-azobenzols zeigen (nach Bragg). Die Verbindung gibt bei der Unterkühlung der amorphen Schmelze ein zu Demonstrationszwecken vorzüglich geeignetes, dauerhaftes kristallines Harz. Trotz mehrstündiger Belichtung gab das kr. Harz auf der photogr. Platte keine Beugungserscheinungen; diese traten aber sofort auf, nachdem das gleiche Präparat kr. fest erstarrt war.



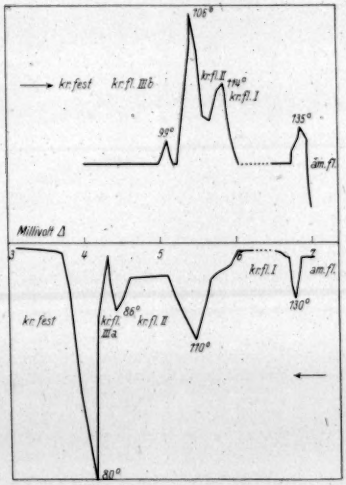
Kurvenbild II. Anisalaminozimtsäureaethylester; Zähigkeit η.

Die Werte für die Dichten des Anisalesters sind zum großen Teil von Dickenschied[1]) ermittelt worden.

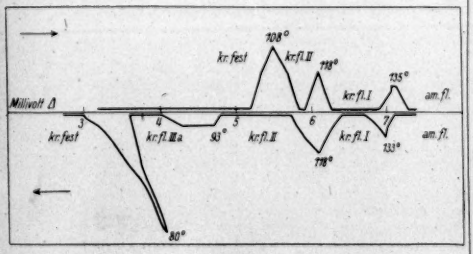
1) Diss. Halle, 1908.

Die Feststellung der Wärmetönungen bei den einzelnen Übergangspunkten des Anisalesters nach der Differentialmethode von Roberts und Auston sollte Klarheit schaffen bezüglich der sonderbaren, auf Grund mikroskopischer und anderer Beobachtungen früher ermittelten Unterschiede von kr. fl. IIIa und kr. fl. IIIb.

Um die Ablesungen empfindlicher zu machen, war das innerhalb der Schmelze zur Messung der Temperaturdifferenzen Δ dienende Eisen-Konstanten-Thermoelement mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Trägt man die äußere Badtemperatur als Abszisse, die Temperaturdifferenz Δ als Ordinate auf (beide in Millivolt), so wird jede Umwandlungserscheinung als eine Abweichung von der Parallelen zur Abszisse in der Kurve vermerkt. Δ erscheint bei steigender und sinkender Temperatur mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Maxima der Abweichung in Richtung der Ordinate entsprechen den Umwandlungspunkten, welche temperaturabwärts infolge von Unterkühlung oder beginnender Zersetzung der Schmelze erniedrigt werden. Die langen Parallelen, auf denen Δ zwischen diesen Punkten konstant bleibt, sind in den Bildern verkürzt.



1. Bild.



2. Bild.

Kurvenbilder III. Anisalaminozimtsäureaethylester; relative Wärmetönungen.

Die bereits bekannten Umwandlungspunkte des Anisalesters treten thermisch deutlich hervor (1. Bild). In mehreren Versuchen gelang es auch den Übergang kr. fest → kr. fl. IIIb zu finden. In nur zwei Versuchen, die von kr. fl. I mit sinkender Temperatur ausgingen, gelang der Nachweis von kr. fl. IIIa; in den meisten Versuchen kam vorzeitig die kr. feste Phase mit ihrer großen Erstarrungswärme hinein. Die Übergänge am fl. ⇄ kr. fl. I und kr. fl. I ⇄ kr. fl. II kann man leicht auch mit Tischinstrumenten, empfindlichen Millivoltmetern (statt des Spiegelgalvanometers) auffinden (2. Bild). Der Unterschied zwischen IIIa (temperaturabwärts) und IIIb (temperaturaufwärts) bleibt bestehen.

Die Ergebnisse zahlreicher anderer Messungen werden wir an anderer Stelle veröffentlichen. Besonders schön kommen die drei kr. fl. Phasen des Zimtsäureäthylester-azophenolacetats durch ihre Umwandlungswärmen heraus. Auch die Existenz der 4 kr. fl. Phasen des *p*-Phenylbenzalaminozimtsäureäthylesters wurde bestätigt. Die Auswahl der kr. fl. Substanzen ist leider beschränkt auf solche Substanzen, die die lange Erhitzungsdauer aushalten, und die nicht allzu hoch schmelzen. —

Die Ausführungen von E. Alexander und K. Herrmann[1]) bringen den wichtigen Hinweis auf die schon früher von Schoenflies in seiner „Theorie der Kristallstruktur" abgeleiteten Raumgruppen mit unendlich vielen eindimensionalen linearen und mit 80 zweidimensionalen Translationsgruppen. Ich habe vor mehreren Jahren aus dem Gesamtverhalten der kr. Flüssigkeiten den Satz abgeleitet: „ihr Bau ist mindestens periodisch eindimensional"[2]). Die Ergebnisse meiner Experimentalarbeiten, die Abhängigkeit des kr. fl. Zustandes von der linearen Gestalt der Moleküle, die demfolgend von mir auf allen Wegen ermittelte Einachsigkeit der Formen, der Nachweis, daß in den kr. Flüssigkeiten die Moleküle in bestimmter Bündelung angeordnet sind (also nicht etwa nur in variabeln Schwärmen parallel nebeneinander liegen), die Polymorphie im kr. fl. Zustand — alles dies und vieles andere (Bildung von Mischkristallen; Nichtexistenz von regulären, opt. isotropen flüssigen Kristallen) könnte in jenem großen, bisher unbeachteten Gebiet von ein- und zweidimen-

1) Zeitschr. f. Krist. **69**, 285 (1928).
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **105**, 213 (1923).

sionalen Raumgruppen vortrefflich untergebracht werden. Die Hilfsmittel fehlen einstweilen, um die vorhandenen kr. fl. Formen bestimmten theoretisch abgeleiteten Raumgruppen zuzuteilen. Das Gemeinsame in der Gestaltung der flüssigen und festen Kristalle bleibt unter allen Umständen bestehen in der vektoriellen, mindestens in einer Richtung sich erstreckenden Ordnung der Bauteilchen infolge molekularer oder atomarer Gestalt und Energie.

Es liegt kein Grund vor, für die kr. Flüssigkeiten neue Namen einzuführen — auch die Bezeichnung als „anisotrope Flüssigkeiten" führt zu Irrwegen —, denn jeder andere Name zerstört die wichtigsten, den flüssigen wie den festen Kristallen eigenen Zusammenhänge auf physikalischem und chemischem Gebiete[1]). Es fehlt der Anlaß, die dreidimensionalen Raumformen allein für „Kristalle" anzusprechen, wenn auch diese dreidimensionalen Formen die älteren und die bisher vorherrschenden gewesen sein mögen. Geht man auf den Ursprung der Bildung des Wortes „Kristall" zurück, auf die beim Abkühlen der amorphen gewöhnlichen Flüssigkeiten ohne jeden äußeren andern Zwang erscheinende sinnfällige Gestaltung, so stehen die flüssigen und festen Kristalle gleichberechtigt nebeneinander. Je weiter man den Bauplan macht für das Gebäude, um so besser wird man in Zukunft der von der Natur gelieferten Mannigfaltigkeit Wohnraum schaffen können.

1) Vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 516 (1919); **118**, 24 (1925); **129**, 468 (1927).

(Eingegangen 27. Februar 1930.)

Untersuchung über die Komplexität des Stickstoffs.

Von A. Smits und J. de Gruyter.

1. Nun es Bonhoeffer und Harteck[1]), sowie Eucken und Hiller[2]) gelungen ist, die Komplexität des Wasserstoffs experimentell zu beweisen und Daten zu erhalten, woraus Verfasser[3]) den Typus des Pseudosystems ableiten konnte, lag es auf der Hand, Stickstoff zu untersuchen, der vermutlich auch aus zwei verschiedenen Molekülarten zusammengestellt ist. Zwischen diesen verschiedenen Molekülarten werden aus theoretischen Gründen ähnliche feine Unterschiede erwartet, wie bei dem Wasserstoff. Während aber bei Wasserstoff die Lage des totalen inneren Gleichgewichts oberhalb 170° abs. sich beinah nicht mehr ändert, wird dieses Verhalten bei dem Stickstoff schon unterhalb 3° abs. erwartet.

Es fragt sich nun, wie rasch das innere Gleichgewicht sich einstellt. — Wenn dies nicht zu schnell geht, wird es möglich sein, durch die Methode der fraktionierten Destillation, wie Smits diese schon oft bei ähnlichen Versuchen anwandte, die Komplexität zu beweisen. Wenn nämlich der Stickstoff vollkommen rein ist, und dessenungeachtet die abdestillierte Fraktion bei derselben Temperatur eilen, sei es auch vorübergehend, höheren Dampfdruck zeigt, als der Rest, so ist die Komplexität bewiesen. Nun ist die Methode der fraktionierten Destillation eine sehr scharfe Methode zur Kontrolle der Reinheit und daher ist diese Methode zum Nachweis der Komplexität nur überzeugend, wenn die Druckdifferenz mit der Zeit oder nach Zufügung eines Katalysators schließlich wieder vollkommen verschwindet, und also jede Fraktion am Ende denselben Dampfdruck, wie der Rest, zeigt.

2. Die hier folgenden Untersuchungen bezweckten zu prüfen, ob sich die Komplexität des Stickstoffs bei der Siedetemperatur des flüssigen Stickstoffs nachweisen läßt.

Äußerst reiner Stickstoff wurde in einem aus Jenaer Apparatenglase angefertigten Apparat, Fig. 1, bereitet. Der Stickstoff wurde in dem großen Fraktionierkolben A aus 140 g $NaNO_3$, 140 g K_2CrO_4 und 400 g $(NH_4)_2SO_4$ unter Zufügung von 10 cm Ammoniaklösung in 900 cm Wasser gelöst, durch sehr vorsichtiges Erhitzen entwickelt. Das Gas wurde dann sukzessiv durch drei Waschflaschen B, C und D durch eine gesättigte Lösung von $K_2Cr_2O_7$ und starke Schwefelsäure im Volumverhältnis 3 : 1 geleitet, dann durch zwei Waschflaschen E und F mit starker Natronlauge, sodann durch zwei Waschflaschen G und H mit starker Schwefelsäure und endlich durch eine Kondensationsflasche I, wie wir diese nennen, welche in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht ist. — An diese Stelle gelangt, könnte der Stickstoff noch Spuren von Stickstoffoxyd, Sauerstoff und vielleicht auch noch Spuren Wasserstoff enthalten und darum wurde er durch ein mit Kupfer beschicktes Rohr aus Supremaxglas, das sich mit Jenaer Apparatenglas verschmelzen läßt und in einem Fletscher-Ofen K mäßig erhitzt wurde, geleitet.

Das Experiment lehrte, daß das Kupfer an der Eintrittstelle oxydiert wurde, und daß also, wenn Wasserstoff anwesend war, dieser durch die Spuren Stickstoffoxyd oder Sauerstoff überkompensiert wurde. Nachdem es den Ofen K

1) Nat. Wissensch. **17**, 182, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **4**, 113, 1929.
2) Nat. Wissensch. **17**, 182, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B. **4**, 142, 1929.
3) Proceedings Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **32**, 603, 951, 1118, 1929.

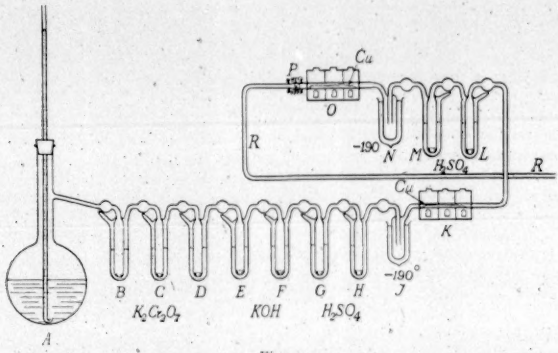


Fig. 1.

verlassen hatte, wurde das Gas zum zweiten Male derselben Reinigung unterworfen, indem es erst wieder durch zwei Waschflaschen *M* und *L* mit konzentrierter Schwefelsäure, dann durch eine Kondensationsflasche *N* in flüssiger Luft und schließlich wieder in den Ofen *O*, über erhitztes Kupfer geleitet wurde. Bei *P* befindet sich ein Schliff von Supremaxglas auf Jena-Normalglas, weil unser Druckapparat (Fig. 2) auch von Jena-Normalglas angefertigt war und wir Kautschukverbindungen umgehen wollten.

Das Rohr *R* ist an das Rohr *P* in Fig. 1 angeschmolzen. Während der Gasentwicklung war der Hahn *M* geschlossen und *N* geöffnet, wobei das Gas durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure entwich und dort mit einer Phosphorpipette auf Sauerstoff untersucht wurde.

Der Druckapparat Fig. 2 ist in wesentlichem dem Apparat ähnlich, welchen Smits 1903 für die Untersuchungen Terwens[1]) anfertigen ließ. Der Apparat läßt auf einfache Weise den Einfluß der fraktionierten Destillation studieren, d. h. er setzt uns in die Lage, 1. nach fraktionierter Destillation den Dampfdruckunterschied zwischen der abdestillierten Fraktion und dem Rest zu bestimmen, und 2. den absoluten Dampfdruck zu messen. Nehmen wir nämlich einen Augenblick an, daß z. B. flüssiger Stickstoff von *A* nach *B* destilliert wird, dann läßt sich durch Aufpressen von Quecksilber in den Schenkeln *C* und *C'* des Differentialmanometers die Dampfdruckdifferenz messen.

Herrscht in *F* Vakuum oder ist der Druck dort bekannt, so findet man aus der Höhendifferenz der Quecksilberoberfläche in einem der beiden Schenkel des Differentialmanometers und in dem Rohr *F* den absoluten Dampfdruck.

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **91**, 469, 1916.

Vor der Füllung wurde der ganze äußerst gut gereinigte Apparat, nachdem das Gefäß *G* mit reinem, trocknem Quecksilber versehen war, bei geschlossenem Hahn mit Sicherheitsrohr *M*, durch *P* mittels einer Diffusionsquecksilberpumpe evakuiert, während der Hahn *O* geschlossen, aber die Hähne *H*, *I*, *J*, *L* geöffnet und *K* so gestellt war, daß die drei Röhren kommunizierten. Das Quecksilber, das jetzt in *E* und *G* gleich hoch stand, wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt, wobei die Kugel *G'* als Luftkühler fungierte. Wenn die Luft auf diese Weise ausgetrieben war, wurde *N* geschlossen und *M* darauf vorsichtig geöffnet, wobei der ganze Apparat sich mit Stickstoffgas bis zu einem Druck ein wenig oberhalb 1 Atm. füllte, denn bei einem kleinen Überdruck entwich das Gas durch das in Quecksilber getauchte Sicherheitsrohr *M'*. Darauf wurde *M* wieder geschlossen, *N* und *P* geöffnet und der Apparat also wieder evakuiert, während das Gas wieder durch *N* entwich. Diese Manipulation wurde drei- oder viermal wiederholt und dann wurde zur definitiven Füllung geschritten. Dazu wurden erst um die Kondensationsgefäße *Q* und *V* Dewargefäße mit flüssiger Luft gebracht und der Dreiweghahn *K* so gedreht, daß das Rohr nach den Hähnen *I* und *J* abgesperrt war. Der Hahn *O* wurde darauf mit einer ein Manometer enthaltenden Druckregulierungseinrichtung verbunden, um in der Lage zu sein, den Gasdruck auf die Quecksilberoberfläche in *G* so zu regulieren, daß das Quecksilber links ungefähr auf der Höhe *E* blieb, so daß der Weg durch *F* nach den Gefäßen *A* und *B* frei war.

Nun stellte man um das Gefäß *A* ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, schloß Hahn *H* und öffnete vorsichtig *M*, wobei mit einem kleinen Überdruck erreicht werden konnte, daß ein langsamer Stickstoffstrom in *A* kondensierte. Es

leuchtet ein, daß das letzte Dewargefäß V mit flüssiger Luft dazu diente, dem übrigens äußerst reinen Stickstoff Spuren Hahnfettdampf zu entziehen. Nachdem Gefäß A ganz mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war, wurde das Quecksilber bis zu D aufgepreßt und dort gehalten, während zur absoluten Druckmessung der Raum oberhalb der Quecksilbersäule in F hoch

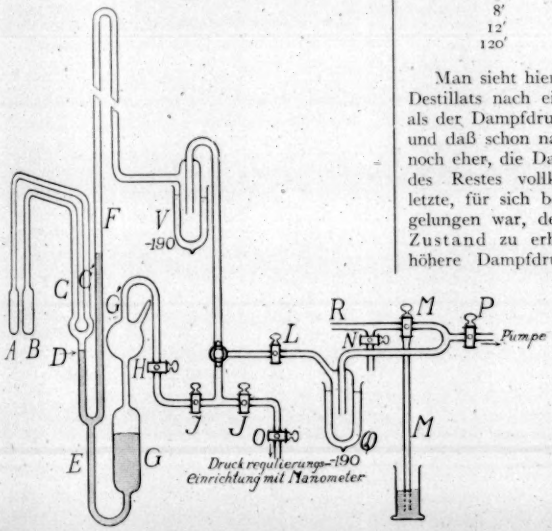


Fig. 2.

evakuiert oder mit der Atmosphäre von bekanntem Druck in Verbindung gebracht wurde.

3. Nach verschiedenen orientierenden Versuchen wurde erst mittels des Differentialmanometers der Dampfdruck des Destillats und des Restes nach der Destillation mit der Zeit verfolgt. Dazu wurde auch um B ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gebracht. Ließ man nun das Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff um A etwas sinken, so stieg die Temperatur in A ein wenig, die Quecksilberoberfläche in D sank einige Zentimeter und der Stickstoff destillierte schnell von A nach B. Als die Hälfte des Stickstoffs überdestilliert war und die Flüssigkeitsoberflächen N in A und B gleich hoch waren, dann wurde das Quecksilber rasch bis in die Schenkel C und C' des Differentialmanometers aufgepreßt, A und B zusammen in ein großes versilbertes Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff gestellt und der Stand der Quecksilberoberfläche in C und C' wie auch in F in gewissen Zeitintervallen an der Skala mit einer Lupe abgelesen. Alle Versuche verliefen in derselben Weise und das mittlere Resultat ist in nachstehender kleiner Tabelle wiedergegeben.

Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck-Destillat-Dampfdruck-Rest in cm Hg
1′	0,10
8′	0,05
12′	0,00
120′	0,00

Man sieht hieraus, daß der Dampfdruck des Destillats nach einer Minute 1 mm Hg höher als der Dampfdruck des Restes gefunden wurde und daß schon nach 12 Minuten, oder vielleicht noch eher, die Dampfdrucke des Destillates und des Restes vollkommen gleich waren. Das letzte, für sich betrachtet, beweist, daß es uns gelungen war, den Stickstoff in sehr reinem Zustand zu erhalten. Der anfänglich etwas höhere Dampfdruck des Destillats kann nun eine besondere Bedeutung haben und würde darauf hinweisen können, daß es hier gelungen ist, bei der Destillation ein Destillat zu erhalten, das etwas reicher an der flüchtigeren Pseudokomponente war als der Rest. Die Tatsache, daß diese Differenz klein ist, würde uns vermuten lassen, daß die Einstellung des inneren Gleichgewichts ziemlich rasch vor sich geht, was mit dem raschen Verschwinden dieser Differenz stimmt. Es ist dabei natürlich auch noch möglich, daß die Pseudokomponenten in der Flüssigkeit sehr wenig verschieden sind.

Nun ist es sehr schwierig, über solche kleine Druckunterschiede Sicherheit zu erlangen. Es ist wahr, daß die Temperatur des Restes eben vor dem Ende der Destillation höher war, als die des Destillats; der Dampfdruck des Restes war nämlich bei der Destillation etwa 5 cm Hg höher als der des Destillats, und dabei destillierten wir absichtlich so viel, daß die Flüssigkeitsoberflächen in den vollkommen ähnlichen Gefäßen A und B gleich hoch waren, damit der Temperaturverlauf in der siedenden Stickstoffkolonne, welche sich in dem Dewargefäß befand, keine Fehler verursachen sollte[1]). Wir meinten, daß dieses sehr

1) Später haben wir bemerkt, daß diese Vorsichtsmaßregel nicht nötig gewesen war, denn ein Einfluß kleiner Höhendifferenzen des flüssigen Stickstoffs in A und B war nicht zu beobachten.

erwünscht war, weil $\frac{dp}{dT}$ der Dampfdruckkurve in diesem Temperaturgebiet ungefähr 40 cm Hg und die Druckänderung per 0,001° also ungefähr 0,004 cm Hg beträgt. Wir haben die Versuche auch noch in der Weise geändert, daß nicht von A nach B, sondern von B nach A destilliert wurde, doch immer war das Resultat dasselbe, immer zeigte das Destillat anfangs einen zu hohen Dampfdruck.

Es wurde bei diesen Versuchen die Temperatur des Stickstoffbades mittels eines Widerstandthermometers kontrolliert. Aus den hier erwähnten Versuchen bekommt man den Eindruck, daß, wenn wirklich die Komplexität des Stickstoffs die beobachteten vorübergehenden Dampfdruckdifferenzen verursacht, die Einstellung des inneren Gleichgewichts mit ziemlich großer Geschwindigkeit stattfindet. Es schien daher lohnend, den Versuch in der Weise abzuändern, daß noch rascher der Effekt einer Destillation beobachtet werden konnte. Als der gesamte Stickstoff sich in A befand, wurde das Dewargefäß um A wieder gesenkt, während B tief in einem anderen Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff stand und mit einer Druckdifferenz von ± 15 cm Hg möglichst schnell eine kleine Menge nach B destilliert, darauf wurde auch A wieder tief in das Dewargefäß gesenkt, wobei das Quecksilber wieder in den beiden Schenkeln des Differentialmanometers hinaufstieg, und nun wurde nicht die Dampfdruckdifferenz zwischen dem Destillate und dem Reste, sondern der absolute Druck des Destillats nach sehr kurzen Zeitintervallen gemessen.

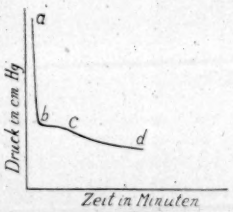


Fig. 3.

Ehe wir das Resultat dieser Versuche mitteilen, wollen wir einen Augenblick überlegen, was erwartet werden kann, wenn tatsächlich bei sehr raschem Arbeiten ein Destillat von vorübergehend etwas geänderter Zusammensetzung erhalten wird. Die Destillation fand unter einem Überdruck von ca. 15 cm Hg statt. Nach dem Hochheben des Dewargefäßes um A hat eine schnelle Kondensation in A und B statt und der Dampfdruck sank mit großer Geschwindigkeit. Wenn nun der Stickstoff in B anfänglich etwas mehr von der flüchtigeren Komponente als in normalem Zustande enthält und wenn diese Verschiedenheit durch rasche innere Umsetzungen bald wieder verschwindet, so wird der Dampfdruck erst rasch sinken bis zu einem Wert, welcher etwas oberhalb des normalen Dampfdruckes liegt, und danach mit immer abnehmender Geschwindigkeit bis zu dem normalen Wert sinken, wie es in Fig. 3 angegeben ist.

Das Resultat eines der gut gelungenen Versuche ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Temp. 77.9° abs.

Zeitdauer nach Ende der Destillation	Dampfdruck-Destillat in cm Hg
5″	92.75
10″	81.05
30″	80.60
47″	80.57
1′05″	80.58
1′20″	80.55
1′35″	80.54
1′48″	80.50
2′20″	80.46
2′50″	80.45
3′5″	80.45

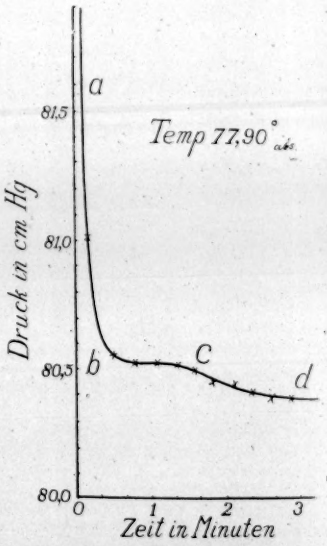


Fig. 4.

Tragen wir dieses Resultat in eine graphische Darstellung ein, so bekommen wir die folgende Kurve, Fig. 4. Diese Kurve stimmt in der Tat

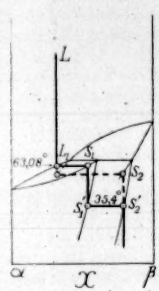


Fig. 5.

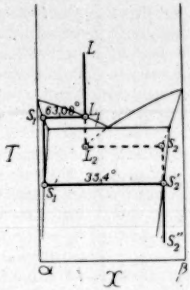


Fig. 6.

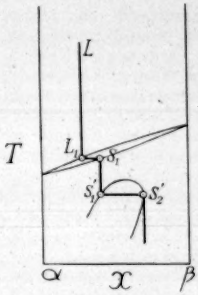


Fig. 7.

in groben Zügen mit der Kurve in Fig. 3 überein. Sie enthält einen 0,12 cm Hg oberhalb des Endwertes gelegenen Teil, wo der Druck praktisch 20 Sekunden konstant bleibt. Es kam auch vor, daß der Dampfdruck in obengenanntem Teil selbst ein paar Zehntel-Millimeter Hg anzusteigen schien und dann erst wieder abnahm, doch in den meist gelungenen Experimenten war das nicht der Fall.

Nun könnte man meinen, daß es auch nicht gut einzusehen ist, daß die Strecke bc horizontal sein kann, denn eine innere Umsetzung in der Richtung des inneren Gleichgewichts wird hier doch mit einer Abnahme des Dampfdruckes verbunden sein.

Nun ist hierbei folgendes zu bemerken. Wenn $N_{2\alpha}$ die flüchtigere Pseudokomponente und $N_{2\beta}$ die weniger flüchtige Pseudokomponente des Stickstoffs ist, so wird bei der inneren Gleichgewichtseinstellung die Umsetzung

$$N_{2_\alpha} \rightarrow N_{2_\beta} \qquad (1)$$

im Destillat und in dem koexistierenden Dampf stattfinden und weil dabei der Dampfdruck abnimmt, wird eine sehr kleine Kondensation des Dampfes stattfinden müssen. Für den Fall, daß bei der Umsetzung (1) Wärme frei wird, würde das Horizontalsein von bc und selbst das Auftreten eines sehr schwachen Minimums und Maximums in dem Teil bc erklärlich sein. Der geringen Kondensationswärme brauchen wir hier höchstwahrscheinlich keine Rechnung zu tragen.

Während also eine Abdestillation der Hälfte ein Destillat lieferte, das bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs die ersten Minuten einen Dampfdruck $\pm$ 0,10 cm Hg höher als derjenige des Restes zeigte, gab die sehr rasche Abdestillation einer sehr kleinen Quantität ein Destillat mit vorübergehend einem $\pm$ 0,12 cm Hg zu hohen Dampfdruck.

Diese erhaltenen Resultate stimmen nicht schlecht und würden darauf hinweisen, daß die Pseudokomponenten des Stickstoffs, welche sehr wenig in Flüchtigkeit voneinander verschieden sein müssen, sich rasch in inneres Gleichgewicht setzen, aber doch nicht so schnell, daß die Komplexität des Stickstoffes durch fraktionierte Destillation unnachweisbar ist.

Die gefundenen Druckdifferenzen, worauf dieser Schluß sich stützt, sind aber sehr klein. Sie entsprechen einer Temperaturdifferenz von $\pm$ 0,025° und obwohl solche Temperaturdifferenzen in unseren Stickstoffgefäßen, während sie in das Stickstoffbad getaucht waren, nach unseren Messungen mit dem Widerstandsthermometer innerhalb einiger Minuten nicht konstatiert worden sind, wollen wir doch hier mit Nachdruck betonen, daß wir die erhaltenen Resultate noch nicht als einen Beweis, sondern nur als einen Hinweis hinsichtlich der Komplexität des Stickstoffs betrachten[1]).

Die Experimente werden fortgesetzt und dabei wird untersucht werden, welchen Einfluß intensive Trocknung hier ausübt. Es sei hier kurz noch bemerkt, daß die Pseudofigur des Stickstoffs, in Abweichung von der des Wasserstoffs, ein Entmischungsgebiet in dem festen Zustande erhalten wird, weil der Stickstoff einen Umwandlungspunkt zeigt[2]). Drei mögliche Type sind hier in den (T, S) Fig. 5, 6 und 7 gezeichnet.

Die stark ausgezogenen Linien geben wieder die Lage des unären Systems in dem Pseudosystem an. Von diesen Typen ist Fig. 5 wohl der wahrscheinlichste Typus.

Schließlich sei hier noch darauf hingewiesen, daß es stark verwirrend wirkt, von den zwei

1) Die Versuche werden jetzt wiederholt — bei Anwendung eines Bades von flüssigem Stickstoff, welches eine große Menge Kupferpulver enthält. Temperaturschwankungen sind dann nicht mehr wahrzunehmen.

2) Eucken, Verh. phys. Ges. **18**, 4, 1915; Keesom u. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden 149 A; Clusius, Zeitschr. f. ph. Chem. B **8**, 41, 1929.

„Modifikationen" des Wasserstoffs usw. zu sprechen, wenn man die zwei „Molekülarten" meint. In der physikalischen Chemie bezieht sich das Wort „Modifikation" immer auf die verschiedenen gleichartigen Aggregatzustände desselben Stoffes. Gleichartige Aggregatzustände hatte man bis vor kurzem nur bei dem festen Zustand gefunden. Helium gab uns das erste Beispiel eines Stoffes mit zwei flüssigen Aggregatzuständen oder zwei flüssigen „Modifikationen".

Eine „Modifikation" ist also immer eine „Phase" und nicht eine Molekülart oder „Pseudokomponente".

Im Stickstoff haben wir ein System mit vermutlich zwei „Molekülarten" oder „Pseudokomponenten" und dabei hat der Stickstoff zwei feste „Modifikationen".

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Jan. 1930.

(Eingegangen 11. Februar 1930.)

Fortschreitende Helligkeitsänderungen der Sterne.

Von E. Zinner.

Kurze Inhaltsangabe.

1. Auf Grund der Beobachtungen der letzten zwei Jahrtausende ergibt sich für die Überriesen eine durchschnittliche große Helligkeitszunahme und für die Zwerge eine große Helligkeitsabnahme, während die Riesen keine ausgeprägte Helligkeitsänderung zeigen.

2. Diese großen Zunahmen und Abnahmen lassen sich weder durch Eigentümlichkeiten des Auges oder der Beobachtungsweise des Ptolemäus, noch durch das Umrechnungsverfahren erklären; vielmehr werden sie bestätigt durch ähnliches Verhalten veränderlicher Sterne und durch sehr große Zunahmen oder Abnahmen anderer Sterne.

3. Die sehr großen Zunahmen oder Abnahmen einiger Sterne bilden anscheinend den Übergang von dem Lichtwechsel der veränderlichen Sterne zu der großen Zunahme der Überriesen und der großen Abnahme der Zwerge, die wiederum die Verbindung zur Mehrzahl der Sterne mit nicht ausgeprägter Helligkeitsänderung darstellen.

Die Feststellung, daß sich die Mehrzahl der Sterne ihrer absoluten Größe nach in Riesen- und Zwergsterne einteilen lasse, wurde verschiedentlich mit einer Entwicklung der Sterne vom roten Riesen zum gelben oder weißen Riesen und daraufhin durch Abkühlung zum roten Zwerg in Verbindung gebracht. Allerdings ist eine solche Entwicklung nicht nachgewiesen worden; vielmehr handelt es sich hier nur um die Anwendung des Entwicklungsgedankens auf die Sterne — zur Erklärung ihrer Spektren und absoluten Größen. Wenn man also einen Zusammenhang zwischen den Sternen verschiedener Spektren und absoluter Helligkeit im Sinne einer Entwicklung auffinden will, so kann dies nur durch die Feststellung dauernder Zunahme oder Abnahme der Helligkeit geschehen. Zu einem solchen Nachweise genügen die Beobachtungen der letzten Jahrzehnte und selbst des letzten Jahrhunderts nicht, da sie dafür nicht genau genug sind. Nur Beobachtungen, die sich über 1000 Jahre oder mehr erstrecken, dürften geeignet sein. Solche Beobachtungen liegen uns in den Größenangaben des Ptolemäus vom Jahre 137 und in der Berichtigung dieser Größenangaben durch den Perser Al-Sufi vom Jahre 964 vor. Für die spätere Zeit, bis zum 18. Jahrhundert, entstanden verschiedene ähnliche Arbeiten, bis mit den Beobachtungen des Wilhelm Herschel am Ende des 18. Jahrhunderts ganz neuartige und von den früheren Größenschätzungen abweichende Größenbestimmungen auftreten und uns dadurch die Möglichkeit gewähren, für die darauffolgende Zeit die Helligkeit der Sterne genauer und ohne Beeinflussung durch die früheren Beobachtungen zu bestimmen. Es liegen also für beinahe zwei Jahrtausende Beobachungen vor, die zur Entscheidung der Frage, ob sich dauernde Helligkeitszunahmen oder Abnahmen für verschiedene Sterne nachweisen lassen, verwendet werden können. Der Umstand, daß diese Beobachtungen nicht gleichartig und gleichwertig sind, spielt bei ihrer Vergleichung miteinander keine so große Rolle wie die Tatsache, daß alle diese Größenbestimmungen sich nicht auf eine irdische unveränderliche und jederzeit nachzuprüfende Lichtquelle beziehen, sondern daß es sich bei den älteren Größenangaben um eine gedächtnismäßige Größeneinteilung handelt, deren einzelne Größenklassen durch die mittlere Helligkeit der darunter vereinigten Sterne bestimmt sind. Bei einer solchen Bestimmung spielen natürlich die Eigentümlichkeiten des Auges eine große Rolle, was übrigens auch bei den neueren, viel genaueren und meistens mit Hilfe von Photometern angestellten Helligkeitsmessungen der Fall ist. Eine Untersuchung aller dieser Beobachtungen auf dauernde Helligkeitsänderungen muß daher neben der Erfassung aller in Betracht kommenden Beobachtungen, die überdies auf alle höheren Kulturen und auf die letzten drei Jahrtausende erstreckt wurde, ihre geeignete Umrechnung au

ein einheitliches Größensystem zur Voraussetzung haben. Die Umrechnung erfolgte auf ein für 1894 geltendes Größensystem der Gesamtmittel, das die neuesten neueren Helligkeitsmessungen, die zu Cambridge und Potsdam umfaßt, wobei den Eigentümlichkeiten der Beobachter und benützten Fernrohre weitgehend Rechnung getragen wurde. Unter Anwendung dieses Umrechnungsverfahrens, das besonders den Einfluß von Farbe und Helligkeit der Sterne auf die Beobachtungen zu berücksichtigen gestattet, wurden auch die anderen früheren Beobachtungsreihen auf die Gesamtmittel umgerechnet, und zwar mit dem Erfolge, daß diese umgerechneten Größen sich als genauer erwiesen, als es bei den früheren Umrechnungen von E. C. Pickering und Doberck der Fall war.

Eine Vergleichung der umgerechneten Größenangaben der Ptolemäus und Sufi mit den Gesamtmitteln ergab bei den farbigen Sternen, unter Zugrundelegung der Einteilung in Riesen und Zwerge, eine mittlere Helligkeitszunahme für die Riesen und Abnahme für die Zwerge (Zinner II). Dabei wurde als Grenze für Riesen und Zwerge die Größe 3,0 angenommen. Eine Ausdehnung dieser Untersuchung auf die weißen Sterne vom *A*- und *B*-Spektrum ließ unter entsprechender Höhersetzung der Grenze, da dort absolut sehr schwache Sterne fehlen, ein ähnliches Verhalten erkennen, wobei für die *B*-Sterne die helleren eine größere Zunahme als die schwächeren zeigten. Bei dieser Untersuchung waren 731 Sterne des Ptolemäus und 776 Sterne des Sufi verwendet worden, wobei allerdings für mehr als 100 Sterne die Ableitung der absoluten Größe und damit die Einteilung in Riesen und Zwerge nicht möglich war. Es ist nun erwünscht, die Untersuchung auf noch mehr Sterne auszudehnen. Ptolemäus teilt in seinem Sternverzeichnis die Größen von 1006 Sternen mit. Von diesen ließen sich bei der Umrechnung und Untersuchung nicht verwenden 13 Veränderliche, 14 Doppelsterne oder Sterne in der Nähe eines helleren Sternes, 75 Sterne in sehr südlichen Sternbildern, wo die Ortsangaben des Ptolemäus zu ungenau sind, ferner 26 Sterne wegen zweifelhafter Identifizierung oder wegen zu südlicher Lage. Somit bleiben 878 Sterne übrig, von denen sich für 739 Sterne die absolute Größe auf Grund der trigonometrischen spektroskopischen Parallelachse ableiten ließ. Die zur früheren Ableitung hinzukommenden 157 Sterne betreffen hauptsächlich solche, die wegen der Beschränkung meines Helligkeitsverzeichnisses auf die Sterne heller als $5,^m50$ außer acht gelassen worden waren. Ihre Hinzunahme ergänzt und erweitert die Umrechnungsübersicht für die Sterne des Ptolemäus, wie aus der folgenden Tab. I hervorgeht. Diese Tab. I gibt, entsprechend den Tab. 11 und 15 meines Helligkeitsverzeichnisses (Zinner I), für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi, den Mittelwert *B* und die Zahl der Sterne für die drei Farbenklassen I (*O*-, *B*- und *A*-Sterne), II (*F*- und *G*-Sterne) und III (*K*-, *M*- und *N*-Sterne); der Mittelwert gilt für die milchstraßenfernen Sterne.

Tabelle I.

Die Mittelwerte für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi.

	I		II		III	
	Zahl	*B*	Zahl	*B*	Zahl	*B*
Ptol:						
5^m	79	$5,^m21$	44	$5,^m15$	44	$5,^m03$
6	23	5, 44	12	5, 43	11	5, 49
Sufi						
6	45	5, 40	22	5, 33	26	5, 25
$6^1/_3$	1	6, 3	3	5, 6	1	5, 6

Mit Hilfe von Kurven wurden die Umrechnungswerte für die milchstraßenfernen und milchstraßennahen Sterne, entsprechend den Tab. 13 und 16 meines Verzeichnisses, abgeleitet. Wie die Tab. II zeigt, haben sich für Ptolemäus die Werte von $4^1/_3$ an in dem Sinne geändert, daß nunmehr die Kurven für Ptolemäus weniger von den Kurven moderner Beobachter abweichen.

Tabelle II.

Umrechnungswerte für die Größenklassen der Ptolemäus und Sufi.

	I		II		III	
	Fern	Nah	Fern	Nah	Fern	Nah
Ptol.						
$4^1/_3$	$4,^m9$	$4,^m8$	$4,^m8$	$4,^m7$	$4,^m6$	$4,^m5$
$4^2/_3$	5, 1	5, 0	5, 0	4, 9	4, 8	4, 7
5	5, 2	5, 1	5, 1	5, 0	5, 0	4, 9
6	5, 5	5, 4	5, 4	5, 3	5, 4	5, 3
Sufi						
$5^1/_3$	5, 2	5, 2	5, 0	5, 0	5, 0	5, 0
$5^2/_3$	5, 3	5, 3	5, 1	5, 1	5, 1	5, 1
6	5, 4	5, 4	5, 3	5, 3	5, 2	5, 2

Mit Hilfe der Tab. II und unter Berücksichtigung der Lichtauslöschung bei sehr südlichen Sternen wurde die jährliche Änderung für die ausgelassenen Sterne abgeleitet, wobei zugleich bei den früheren berücksichtigten Sternen der Änderung der Umrechnungsgrößen für die schwächsten ptolemäischen Sterne Rechnung getragen wurde. Ihre Zusammenfassung mit den früher abgeleiteten Änderungen in die drei

Klassen I, II und III ergibt die Mittelwerte der Tab. III, wobei die früher (Zinner II) gefundenen Mittel in Klammern darunter gesetzt sind.

Tabelle III.

	I	II	III	Zahl
Ptol.	$-0,^{m}00001$	$-0,^{m}00003$	$-0,^{m}00000$	878
	$(-0, 00002)$	$(-0, 00006)$	$(-0, 00003)$	(731)
Sufi	$-0, 00003$	$-0, 00003$	$+0, 00001$	975
	$(-0, 00005)$	$(-0, 00007)$	$(-0, 00002)$	(776)
Ptol.	$-0, 02$	$-0, 05$	$-0, 00$	
Sufi	$-0, 03$	$-0, 03$	$+0, 01$	

In allen Fällen haben sich die Mittel gegen früher sehr verringert. Werden die endgültigen Werte mit 1757 bzw. 930 multipliziert, so ergeben sich die Zahlen unter dem Strich, welche die mittlere Verbesserung der Umrechnungsgrößen für die Sterne des Ptolemäus und Sufi darstellen; sie sind im Verhältnis zu den auf $^1/_{10}$ gegebenen Umrechnungsgrößen sehr klein und dürften die Grenze des Erreichbaren darstellen, da die nur auf ganze und drittel Größenklassen lautenden alten Größeneinteilungen im Vergleich zu unserer auf $^1/_{100}$ Größenklasse gehenden Einteilung zu roh sind.

Zur Untersuchung der Sterne mit größerer und kleinerer absoluter Helligkeit wurde wie früher die Grenze für die *B*-Sterne bei $-1,^{m}0$, für die *A*-Sterne bei $2,^{m}0$ und für die anderen Sterne bei $3,^{m}0$ gelegt. Damit ergeben sich die Mittelwerte der Tab. IV mit dem mittleren Fehler und Anzahl der Sterne. Die wenigen *O*-Sterne werden zu den *B*-Sternen gerechnet.

Der Vergleich dieser Tabelle mit der entsprechenden Tab. 2 (Zinner II) lehrt, daß die Hinzunahme schwächerer Sterne die Zahlen für Ptolemäus und Sufi in dem Sinne geändert hat, daß die früher festgestellte Helligkeitszunahme der absolut helleren und die Helligkeitsabnahme der absolut schwächeren Sterne noch auffälliger geworden ist. Neu hinzugekommen ist die Gruppe der *M*-Sterne.

Die Tab. IV läßt deutlich erkennen, daß die Spektralgruppen, von *B* bis *M*, eine Verschiebung der jährlichen Änderung von positiven zu negativen Worten zeigen, mit Vorwiegen der größeren negativen Werte, entsprechend der Zunahme, für die weißen Sterne und mit Vorwiegen der größeren positiven Werte, entsprechend der Helligkeitsabnahme, für die roten Sterne. Wird bei der *B*-Gruppe die Grenze nach 0,0 verlegt, so wird das Mittel für die absolut helleren Sterne größer negativ und das Mittel für die absolut schwächeren Sterne positiv, entsprechend dem Verhalten der anderen Spektralgruppen. Die Werte für Sufi sind durchschnittlich doppelt so groß wie bei Ptolemäus. Dies rührt daher, daß Sufi wohl auffällige Abweichungen der ptolemäischen Größenangaben von den für seine Zeit geltenden Größen berichtigt, aber doch das Größensystem des Ptolemäus beibehalten hat, zumal seine Größeneinteilung für eine Änderung zu roh war. Somit erscheinen die aus seinen Größenangaben abgeleiteten Mittelwerte um das Verhältnis der Zeiträume 1757 zu 930 vergrößert gegenüber den Werten des Ptolemäus.

Die sehr hellen Riesensterne werden gelegentlich als Überriesen abgesondert, zumal sie sich häufig anders als die Riesen derselben Spektralgruppe verhalten. Wie steht es mit ihrer Helligkeitsänderung? Zu diesem Zweck wurden in allen Gruppen die Sterne heller als $0,^{m}0$ getrennt behandelt und zur Durchführung größerer Gleichmäßigkeit bei den *A*-Sternen die Grenze zu den Zwergen hin auf $3,^{m}0$ verlegt. Damit ergibt sich nunmehr die Tab. V, die an Stelle der Tab. IV tritt.

Tabelle IV.

Die mittlere jährliche Helligkeitsänderung der absolut helleren und schwächeren Sterne. Einheit $0,^{m}00001$.

Spektr. Absolut	*O* + *B*		*A*		*F*	
	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer
Ptol.	-8 ± 4 60	-2 ± 3 67	-2 ± 2 154	$+1 \pm 5$ 27	-5 ± 3 72	$+2 \pm 5$ 31
Sufi	-19 ± 5 64	-7 ± 5 74	-4 ± 3 170	$+3 \pm 7$ 32	-6 ± 4 78	$+9 \pm 7$ 35

Spektr. Absolut	*G*		*K*		*M*	
	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer	Heller	Schwächer
Ptol.	-7 ± 4 53	$+7 \pm 6$ 23	-3 ± 2 207	$+11 \pm 9$ 9	$+2 \pm 5$ 35	$+50 \pm 27$ 1
Sufi	-15 ± 5 63	$+1 \pm 9$ 22	-4 ± 3 223	$+22 \pm 14$ 9	$+4 \pm 7$ 39	$+120 \pm 41$ 1

Tabelle V.

Die mittlere jährliche Helligkeitsänderung der Überriesen, Riesen und Zwerge. Grenzen bei $0,^m0$ und $+3,^m0$ absolut.

Spektr.	Überriesen	Zahl	Riesen	Zahl	Zwerge	Zahl
			Ptolemäus			
B	$-0,^m00008$	99	$+0,^m00007$	28	—	0
A	−0, 00014	10	+0, 00000	170	$+0,^m00024$	1
F	−0, 00025	13	+0, 00000	59	+0, 00002	31
G	−0, 00014	24	+0, 00000	29	+0, 00007	23
K	−0, 00007	29	−0, 00002	178	+0, 00011	9
M	−0, 00012	12	+0, 00010	23	+0, 00050	1
			Sufi			
B	−0, 00012	108	−0, 00002	30	—	0
A	−0, 00009	12	−0, 00003	202	+0, 00035	1
F	−0, 00031	14	+0, 00004	64	+0, 00012	35
G	−0, 00031	25	+0, 00002	38	+0, 00004	22
K	−0, 00009	31	−0, 00004	192	+0, 00021	9
M	−0, 00008	13	+0, 00010	26	+0, 00119	1

Die Tabelle läßt deutlich erkennen, daß für alle Spektralgruppen die Überriesen heller als $0,^m0$ eine beträchtliche Helligkeitszunahme und die Zwerge, schwächer als $3,^m0$, eine beträchtliche Helligkeitsabnahme zeigen, während die Riesen — mit Ausnahme der *M*-Sterne — keine ausgesprochene Helligkeitsänderung aufzuweisen scheinen. Beachtenswert ist die in den Zahlen des Sufi sich zeigende Bestätigung. Die für die *A*- und *M*-Zwerge abgeleitete sehr große Abnahme beruht nur auf je einem Stern und ist deshalb unsicher, bestätigt aber die von den Zwergen der anderen Gruppen angedeutete starke Abnahme. Eine weitere Bestätigung ergeben die bei der Umrechnung nicht verwendeten veränderlichen Sterne. Wird ihre aus der ptolemäischen Größenangabe abgeleitete Größe mit der für 1894 abgeleiteten Größe verglichen, so ergibt sich für den *F*-Riesen ε Aur, für den die jetzige größte Helligkeit angesetzt wurde, für den *G*-Überriesen δ Cep, für die *M*-Überriesen ϱ Per, α Ori, α Her und μ Cep Zunahmen zwischen $0,^m00009$ und $0,^m00038$, also eine unabhängige Bestätigung der für die betreffenden Gruppen der Überriesen gefundenen großen Helligkeitszunahmen. Nur der Überriese ζ Gem fällt mit einer Abnahme von $0,^m00040$ für Ptolemäus und von $0,^m00010$ für Sufi heraus, was vielleicht im Einklang mit seiner von den δ Cep-Sternen abweichenden Lichtkurve steht.

Für fast alle *F*- bis *M*-Sterne sind die Parallaxen bekannt, so daß sich die Mittelwerte der Tab. V nicht mehr viel ändern werden. Bei den *A*-Sternen wurde ein Viertel und bei den *B*-Sternen ein Drittel der Sterne wegen fehlender Parallaxe nicht verwendet, weshalb sich für diese Spektralgruppen die Mittelwerte noch ändern können.

Die Einteilung der Sterne in die drei Farbenklassen geschah auf Grund ihres Spektrums, da nur für einen Teil der Sterne die Farbe durch Schätzung ihrer Farbenstufe bekannt war. Dabei wurden in jeder Farbenklasse Sterne von annähernd gleicher Farbe vereinigt. Da gemäß dem Spektrum die weißen Riesen etwas weißer als die weißen Zwerge und die roten Riesen etwas röter als die roten Zwerge sind, so bleibt noch zu untersuchen, ob die Farbenschätzungen diese Feststellung bestätigen und ob die verschiedene Farbe der Riesen und Zwerge die Bestimmung ihrer Helligkeit beeinflußt haben kann. Zu diesem Zweck wurden den Farbenverzeichnissen von Fr. Krüger und Osthoff (Pubbl. Specola Vaticana Ser. II, Vol. III) die Farbe der Sterne entnommen. Diese Farbenverzeichnisse bevorzugen den nördlichen Himmel und erstrecken sich bis -20^0, so daß sie den größten Teil der Verzeichnisse der Ptolemäus und Sufi enthalten. Die folgende Tab. VI gibt die den Farbengruppen entsprechenden Farbenmittel, wobei die Farbe des weißesten Sternes mit 0^c und des rötesten mit 10^c bezeichnet ist, mit ihrem mittleren Fehler und mit der zum Mittel gehörigen Zahl der Sterne, sowohl für Krüger als auch für Osthoff. Nicht berücksichtigt wurden veränderliche Sterne und 2 *B*-Sterne, 1 *A*-Stern und 1 *F*-Stern, deren mit „p" bezeichnete Spektren offenbar eine wesentlich andere Farbe des Sternes bedingen.

Die helleren *B*-Sterne, deren untere Grenze bei $0,^m0$ liegt, sind ein wenig und die helleren *A*-Sterne, deren untere Grenze bei $2,^m0$ liegt, erheblich weißer als die entsprechenden schwächeren Sterne. Bei den *K*-Sternen sind die helleren Sterne, die Riesen, röter als die Zwerge; ähnlich steht es mit den *G*-Sternen. Die *F*-Sterne ver-

Tabelle VI.

Die mittlere Farbe der Sterne der Spektralgruppen.

	B		*A*		*F*		*G*		*K*		*M*	
Krüger												
Riesen	$2,^c42 \pm 0,04$	114	$2,^c69 \pm 0,05$	123	$3,^c91 \pm 0,07$	60	$5,^c22 \pm 0,07$	77	$5,^c85 \pm 0,03$	350	$7,^c04 \pm 0,06$	90
Zwerge	$2, 43 \pm 0,08$	34	$3, 06 \pm 0,09$	27	$4, 28 \pm 0,09$	38	$4, 66 \pm 0,10$	29	$5, 52 \pm 0,04$	6	$7, 5$	1
Osthoff												
Riesen	$2, 39 \pm 0,05$	139	$2, 65 \pm 0,04$	237	$3, 94 \pm 0,07$	93	$5, 33 \pm 0,08$	79	$6, 10 \pm 0,04$	332	$7, 00 \pm 0,08$	72
Zwerge	$2, 79 \pm 0,10$	40	$3, 26 \pm 0,07$	45	$4, 06 \pm 0,08$	47	$4, 67 \pm 0,10$	37	$5, 50 \pm 0,12$	7	$7, 6$	1

halten sich eher wie die *A*-Sterne. Da bei den *F*- und *G*-Sternen der Übergang vom weißeren Aussehen der Riesen zum röteren erfolgt, so wurden auch die Unterabteilungen der Spektralgruppen untersucht, wie aus der Tab. VII folgt.

Tabelle VII.

Die Farbe der gelben Sterne.

	F_0, F_2		F_5, F_8		G_0		G_5	
Krüger								
Riesen	$3,^c75$	34	$4,^c13$	25	$5,^c04$	27	$5,^c35$	53
Zwerge	4, 10	3	4, 29	36	4, 42	18	5, 15	11
Osthoff								
Riesen	3, 72	64	4, 30	36	5, 16	25	5, 41	54
Zwerge	3, 63	3	4, 08	43	4, 46	26	5, 18	11

Für Krüger erfolgt der Übergang vom Weißerschätzen der Riesen zum Röterschätzen beim Spektrum G_0, dagegen für Osthoff schon früher. Krügers Mittel passen sich dem Gang von *B* zu *M* besser an, als Osthoffs Mittel, was im Einklang steht mit dem etwas größeren mittleren Fehler, wie er sich aus diesen Zusammenstellungen für eine Farbenschätzung Osthoffs ergibt, und zwar zu $0,^c71$ für die absolut helleren und zu $0,^c57$ für die schwächeren Sterne, gegenüber $0,^c57$ und $0,^c52$ für Krügers Schätzungen. Daher wurden im folgenden die Farbenschätzungen Krügers bevorzugt. Der größte Unterschied zwischen den absolut helleren und schwächeren Sternen beträgt offenbar $0,^c6$. Der diesen Farbenunterschied entsprechende Farbeneinfluß auf die Helligkeitsbestimmungen läßt sich leicht berechnen. Zwischen der I. und III. Farbenklasse besteht der mittlere Unterschied in Farbenschätzung von $3,^c50$ und in Helligkeitsverlust durch Farbeneinfluß von $0,^m28$, infolgedessen entspricht für die als nichtfarbig gesehenen ptolemäischen Sterne $1^c = 0,^m08$. Damit ergibt sich bei den ptolemäischen Größenangaben für den größten Unterschied von $0,^c6$ nur ein Farbeneinfluß von $0,^m00003$, der den z. B. für die *G*-Sterne festgestellten Unterschied der jährlichen Änderungen in Höhe von $0,^m00014$ (Tab. IV) nur zum kleinsten Teil erklären kann. Zur Berücksichtigung der geschätzten Farbe der Überriesen, Riesen und Zwerge der einzelnen Spektralgruppen dient die Tab. VIII.

Tabelle VIII.

Die Farbe der Überriesen, Riesen und Zwerge.

	Überriesen	Zahl	Riesen	Zahl	Zwerge	Zahl
Krüger						
B	$2,^c42$	114	$2,^c43$	34	—	0
A	2, 53	8	2, 77	142	—	0
F	4, 16	5	3, 88	55	$4,^c28$	38
G	5, 24	34	5, 21	43	4, 66	29
K	5, 97	57	5, 83	294	5, 52	6
M	7, 10	41	6, 98	49	7, 5	1
Osthoff						
B	2, 39	139	2, 49	40	—	0
A	2, 75	10	2, 74	271	2, 8	1
F	4, 01	10	3, 93	83	4, 08	47
G	5, 32	32	5, 34	47	4, 67	37
K	6, 20	56	6, 08	277	5, 50	7
M	6, 94	33	7, 05	39	7, 6	1

Die Mittel von Krüger und Osthoff zeigen im allgemeinen den gleichen Gang für dieselbe Spektralgruppe und bestätigen dadurch das merkwürdige Verhalten der *F*-Sterne, deren Riesen weißer als die beinahe gleichfarbigen Überriesen und Zwerge sind. Bei den *G*- und *K*-Sternen wurden die Überriesen an rötesten und die Zwerge am weißesten geschätzt. Das Gleiche gilt für die *M*-Sterne mit Ausnahme des einen Zwergsternes. Beachtenswert ist die durch die Grenzverlegung bei den *A*-Sternen bewirkte Annäherung der Farbe der Riesen an die der Überriesen, entsprechend dem Verhalten der *B*-Sterne.

Zur Berücksichtigung dieser Farbenangaben bei den ptolemäischen Mittelwerten der Tab. V wurden zuerst die den Farbenklassen I, II und III zukommenden Farbenmittel zu 2,59, 4,58 und 6,09 abgeleitet und aus ihrem Unterschiede gegen die Farbenmittel der Tab. VIII der entsprechende Farbeneinfluß, wie oben, berechnet. Dieser Farbeneinfluß wurde bei den Mittelwerten der Tab. V in Anrechnung gebracht und dann die somit verbesserten Mittelwerte an die für 1894 geltende mittlere absolute Helligkeit jeder Gruppe angefügt, so daß die Ausdrücke der

Tabelle IX.

Die fortschreitende Helligkeitsänderung der Überriesen, Riesen und Zwerge.

	Überriesen	Riesen	Zwerge
B	$-1,^{m}5 - 0,^{m}00007\ E$	$+0,^{m}7 + 0,^{m}00008\ E$	
A	$-1,\ 8 - 0,\ 00014\ E$	$+1,\ 2 - 0,\ 00001\ E$	$+3,^{m}1 + 0,^{m}00023\ E$
F	$-1,\ 7 - 0,\ 00023\ E$	$+2,\ 0 + 0,\ 00003\ E$	$+3,\ 7 + 0,\ 00004\ E$
G	$-1,\ 4 - 0,\ 00017\ E$	$+1,\ 1 - 0,\ 00005\ E$	$+4,\ 2 + 0,\ 00007\ E$
K	$-0,\ 8 - 0,\ 00006\ E$	$+0,\ 9 - 0,\ 00001\ E$	$+4,\ 6 + 0,\ 00011\ E$
M	$-1,\ 4 - 0,\ 00018\ E$	$+0,\ 5 + 0,\ 00005\ E$	$+3,\ 8 + 0,\ 00044\ E$
Mittel	$-1,\ 4 - 0,\ 00010\ E$	$+1,\ 2 + 0,\ 00000\ E$	$+4,\ 0 + 0,\ 00007\ E$

Tab. IX die dauernden Änderungen der mittleren absoluten Helligkeit der Überriesen, Riesen und Zwerge zu berechnen gestattet.

Als Einheit für E gilt das Jahr. Bei den Zwergen fehlen die schwächeren Sterne, weshalb die mittlere Helligkeit zu hell herauskommt. Trotz der Berücksichtigung der Farbe bleibt offenbar die frühere Feststellung, daß die Überriesen große Helligkeitszunahme, die Riesen keine ausgeprägte Helligkeitsänderung und die Zwerge große Helligkeitsabnahme zeigen, bestehen. Bei der Mittelbildung, ohne Rücksicht auf das Spektrum, ergibt sich für die Mehrzahl der Sterne, 486 von 739 Sternen, keine Helligkeitsänderung; dagegen für die Überriesen und Zwerge eine große Zunahme bzw. Abnahme.

Die für Ptolemäus abgeleiteten Zahlen der Tab. IX würden sich im Verhältnis 1757 zu 2022 verkleinern, wenn die Größenangaben des ptolemäischen Sternverzeichnisses nicht von Ptolemäus, sondern von Hipparch herrühren, was nicht unwahrscheinlich ist.

In der Tab. IX fällt die mit der Rötung wachsende Vergrößerung der Helligkeitsabnahme auf, die bereits in der früheren Zusammenstellung sich bemerkbar gemacht hatte und dem Zwergast der Russellschen Zeichnung die Bedeutung einer Entwicklung geben könnte. Für die Riesen hat sich das Bild gegen früher (Tab. IV) insofern geändert, als die Abspaltung der Überriesen, bei den *A*- bis *K*-Sternen, überraschend große Zunahmen zu Tage brachte. Die recht großen Zunahmen der *F*- und *G*-Überriesen dürften wohl mit ihrer Verwandtschaft mit den δ Cep-Sternen und die recht großen Zunahmen der *M*-Sterne mit ihrer Verwandtschaft mit den unregelmäßigen Sternen wie α Ori zusammenhängen.

Die Mittel der Tab. IX hängen von der Genauigkeit der Bestimmung des Spektrums und der Parallaxe der benützten Sterne ab. Da bei dieser Untersuchung nur sehr rohe Einteilungen, nämlich in ganze Spektralgruppen und in Überriesen, Riesen und Zwerge zur Verwendung kamen, so können kleine Versehen in den Angaben des Draperkataloges oder der Parallaxenverzeichnisse keinen großen Einfluß ausüben, zudem bei den Parallaxen die trigonometrischen bevorzugt worden waren.

Offenbar spielt der Einfluß der Farbe auf die Helligkeitsbestimmung eine große Rolle. Die von mir abgeleiteten und für 1894 geltenden Gesamtmittel können als unbeeinflußt von der Farbe angesehen werden, bis auf eine kleine Konstante, die vielleicht mit $-0,^{m}01$ für die Sterne der Farbenklasse II und mit $-0,^{m}02$ für die Sterne der Farbenklasse III angesetzt werden kann (Zinner III). Diese immerhin noch zweifelhafte Verbesserung der Gesamtmittel kommt hier aber nicht in Betracht. Dagegen erscheint die Frage berechtigt, ob die großen Zunahmen und Abnahmen der Tab. IX nicht durch eine ganz andere Farbenempfindung des Ptolemäus, als sie die modernen Beobachter zeigen, vorgetäuscht sind. Zu diesem Zweck mögen die Unterschiede der jährlichen Änderungen „Überriesen-Zwerge" bzw. „Überriesen-Riesen" in Betracht gezogen werden. Wollte man diese Unterschiede nur durch andere Farbenempfindung erklären, so müßte man annehmen, daß Ptolemäus die *M*-Überriesen so weiß wie die *A*-Sterne und die *M*-Riesen so rot wie die *M*-Sterne gesehen habe. Dem widerspricht aber die ptolemäische Bezeichnung „rötlich" für die *M*-Überriesen α Ori und α Scor. Ähnlich steht es mit den anderen Spektralgruppen. Bei den *G*-Sternen müßte man annehmen, daß Ptolemäus die Überriesen viel weißer als die *B*-Sterne und die Zwerge so rot wie die *M*-Sterne gesehen hätte. Dies ist unmöglich. Übrigens müßte zwischen den Unterschieden der jährlichen Änderungen Überriesen-Zwerge und den Unterschieden der modernen Farbenschätzungen Überriesen-Zwerge eine Beziehung bestehen, was aber, wie der Vergleich der Tab. VIII und IX lehrt, gar nicht der Fall ist; die großen Unterschiede zwischen Überriesen und Riesen bei den *B*- und *A*-Sternen lassen sich durch Farbenverschiedenheit nicht erklären; ähnlich ist es bei anderen Spektralgruppen. So wenig berechtigt wie diese Annahme einer wesentlich verschiedenen Empfindung des Ptolemäus für

die Farbe der Überriesen und Zwerge ist auch die Annahme, daß Ptolemäus wesentlich schwächere Sterne, im Gegensatz zu den modernen Beobachtern, als farbig gesehen, und sich deshalb der Farbeneinfluß bei seinen Größenschätzungen erst bei wesentlich schwächeren Sternen bemerkbar machen mußte. Dem widerspricht die Tatsache, daß Ptolemäus nur für sechs sehr helle Sterne die Farbe angab und in seinen „Aufgängen" bei Sternen wie ε Vir keine Wirkung, d. h. Farbe angab, da sie zu schwach dafür seien. Dies deckt sich mit den von mir als Farbeneinfluß abgeleiteten Zahlen, aus denen hervorgeht, daß die Grenze der Farbenerkennung für Ptolemäus wie für die modernen Beobachter zwischen der 2. und 3. Größenklasse gelegen haben muß.

In der Inhaltsübersicht am Schluß meines Helligkeitsverzeichnisses hatte ich darauf hingewiesen, daß die Helligkeitskurven des Ptolemäus und Sufi sich hinsichtlich der schwachen Sterne von den Kurven der modernen Beobachter unterschieden. Dieser Unterschied vermag aber das Vorkommen der großen Zunahmen und Abnahmen auch nicht zu erklären; vielmehr hat sich die Helligkeitskurve des Ptolemäus und in geringeren Maße auch die des Sufi durch die Mitberücksichtigung früher ausgelassener schwacher Sterne nunmehr so geändert, daß sie erst unterhalb der 5. Größenklasse von modernen Kurven abweicht. Diese Änderung der Kurven hat die Eigentümlichkeiten der Riesen bzw. Überriesen und Zwerge noch mehr hervortreten lassen, wie oben erwähnt. Die noch vorhandene Abweichung von den modernen Kurven betrifft nur wenige sehr schwache Sterne und spielt deshalb keine Rolle.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß die festgestellten großen Zunahmen und Abnahmen sich nicht durch Eigentümlichkeiten des Auges oder der Beobachtungsweise des Ptolemäus erklären lassen. Wir werden sie vielmehr als wirklich ansehen müssen. Diese Ansicht findet eine Stütze durch die bei den veränderlichen Sternen festgestellten ähnlichen Verhältnisse und durch den Nachweis dauernder Zunahme bei zwei Sternen (Zinner III), bei denen auch die Beobachtungen späterer Beobachter vom 16. Jahrhundert bis 1926 eine sehr große Zunahme ergaben. Bei den Stern β Eri ist eine dauernde jährliche Zunahme von $0{,}^{m}0012$ gesichert, bei dem anderen Stern δ *CMa* wahrscheinlich; bei ihm liegt wohl auch eine kleine Veränderlichkeit vor. Bei dem dritten Stern mit sehr großer Zunahme, bei Alkyone in den Plejaden, bei dem überdies die Beobachtungen der letzten Jahrzehnte eine Zunahme nicht bestätigten, dürfte eine durch das störende Licht der Nachbarsterne verursachte Unterschätzung der Helligkeit (wie bei verschiedenen Doppelsternen) vorliegen; denn einer Angabe des um Christi Geburt lebenden Manilius läßt sich entnehmen, daß damals die Plejaden mindestens einen Stern 3. Größe aufwiesen und damit die Angabe des Ptolemäus hinfällig wird. Nicht ausgeschlossen ist es übrigens, daß Ptolemäus einen anderen Plejadenstern bei seiner Ortsangabe im Auge hatte.

Es lassen sich noch andere Sterne mit dauernder sehr großer Zunahme oder Abnahme, die durch spätere Beobachtungen auch des 19. Jahrhunderts, wenn dafür mehrere gesicherte Beobachtungen vorliegen, bestätigt wird, nachweisen, wie den *F*-Überriesen α Umi, den *B*-Überriesen λ Lep, den *K*-Riesen β Cet, den *F*-Zwerg 6 Cet, den *G*-Zwerg o Aql, den *K*-Zwerg 27 Pis. Für die drei ersten Sterne kommt Helligkeitszunahme und für die anderen Sterne Abnahme in Betracht. Die Zunahme wird bei β Cet durch die photovisuellen Messungen von King vom Jahre 1920 bestätigt. Die entsprechenden Messungen Kings von α Umi lassen sich hier nicht verwenden, da der Stern veränderlich und der photographische Umfang seines Lichtwechsels beträchtlich, nämlich $0{,}^{m}17$, ist. Für die Feststellung dauernder sehr großer Abnahmen ist der Umstand sehr hinderlich, daß die meisten ptolemäischen Sterne der 4. und 5. Größe angehören und daß solche abnehmenden Sterne bis zur Gegenwart so lichtschwach werden mußten, daß ihre Identifizierung schwierig oder ihre Parallaxe noch nicht bestimmt ist. Es darf dabei nicht unerwähnt bleiben, daß die Identifizierung mancher Sterne des Ptolemäus oder Sufi deshalb unsicher ist, weil man dabei von der Annahme ausging, daß die Sterne immer gleichhell blieben, und deshalb die zu der ptolemäischen Größenangabe am besten passendsten Sterne gewählt wurden. Aus diesem Grunde wurde z. B. der von Ptolemäus als vierter Stern im Adler aufgeführte Stern für ξ Aql gehalten und nicht für o Aql, auf den die Ortsangabe des Ptolemäus und Sufi ohne Zweifel paßt. Die richtige Identifizierung erweist aber für o Aql die ihn als Zwergstern zukommende Abnahme. Ähnliche Fälle werden auch sonst vorkommen, wo sich mehrere Sterne nahe dem ptolemäischen Sternort befinden.

Aus dieser Untersuchung folgt, daß es unter den Überriesen und Riesen Sterne mit sehr großer Helligkeitszunahme und unter den Zwergen Sterne mit sehr großer Helligkeitsabnahme gibt, die anscheinend den Übergang von den veränderlichen Sternen — mit Periode von wenigen Stunden bis zu mehreren Jahren — zu den Überriesen und Zwergen mit großer Zunahme oder Abnahme bilden und daß diese Überriesen und Zwerge wiederum die Verbindung zu der Mehrzahl der Sterne, bei denen selbst eine zweitausendjährige

Beobachtungszeit noch keine merklichen Helligkeitsänderungen feststellen läßt, darstellen. Demgemäß läßt sich die Annahme, daß der Sternhimmel durch Jahrtausende oder Jahrzehntausende immer denselben Anblick gewährt habe, nur in beschränktem Maße aufrecht erhalten.

Literatur.

Zinner I = E. Zinner, Helligkeitsverzeichnis von 2373 Sternen bis zur Größe 5,50 (Veröffentl. d. Remeis-Sternwarte zu Bamberg, Bd. II).
Zinner II = E. Zinner. Die Helligkeitsabnahme d. Zwergsterne, Astr. Nach. 5669.
Zinner III = E. Zinner, Die Helligkeitszunahme von β Eridani, Astr. Nach. 5693.

Bamberg, Remeis-Sternwarte, d. 16. März 1930.

(Eingegangen 18. März 1930.)

Zur Erklärung der neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes.

Von V. Pospíšil.

Die hier versuchte Erklärung verfolgt nur Arbeitszwecke[1]).

1. Problemstellung.

In was stimmen die neuen experimentellen Ergebnisse mit der Theorie der B. B. überein? In qualitativer Hinsicht zeigen dieselben, daß in den Beobachtungsreihen, wo größere Partikel oder mehr viskose Mittel verwendet wurden, auch die m. Vq. sich kleiner ergaben, wie es die Theorie verlangt. In quantitativer Hinsicht lassen sich dieselben zur Berechnung der Avogadroschen Zahl N aus der Gleichung

$$N = \frac{RTt}{\Delta_0^2 3\pi\zeta r} \qquad (1)$$

nicht gut verwenden, da die Rußpartikeln keine Kugeln sind. Die Reibungswiderstände für solche kornförmige Teilchen sind größer, die m. Vq. werden dadurch kleiner. Wenn wir mit Hilfe eines mittleren „äquivalenten" Radius der Teilchen aus den Meßdaten die Zahl N zu berechnen versuchen, so erhalten wir für dieselbe aus den ersten 10 Beobachtungsreihen mit Rußteilchen folgende Werte: 79, 95, 134, 78, 69, 50, 87, 84, 108, 85 $\cdot 10^{22}$, im Mittel $8{,}7 \cdot 10^{23}$, also eine hohe Zahl, wie es sich erwarten ließ.

1) Dieser Artikel ist Fortsetzung der kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung „Eine neue Kraftwirkung des Lichtes auf die Materie", S. 65—78 d. J.

Was bringen die Experimente Neues? Im wesentlichen zwei Effekte: *A*) die Vergrößerung der B. B. durch Licht, *B*) die Dämpfung der vergrößerten Bewegung im Strome der weichen Wärmestrahlen.

Warum wurden diese Erscheinungen von anderen Beobachtern nicht gefunden? Weil der Einfluß des Lichtes seit der Aufstellung der quantitativen Theorie der B. B. nicht gemessen wurde. Die alten quantitativen Untersuchungen von Regnauld und S. Exner haben zwar positive Ergebnisse gebracht, aber es war damals unmöglich, dieselben richtig zu deuten, und sie waren es auch nicht. Erst Dank Einstein, Smoluchowski, Perrin, Svedberg und anderen Forschern haben wir in der Gleichung (1) eine sichere Basis gewonnen und können so auf Grund unserer Messungen mit Gouy behaupten: Das optische Licht hat mit der natürlichen Brownschen Molekularbewegung nichts zu tun.

Das Problem des ersten Effektes ist klar. Die vergrößerte B. B. $\left(\overline{\Delta_i^2}\right)$ ist eine Summe von zwei Bewegungen, a) der natürlichen, ewigen Wärmebewegung $\left(\overline{\Delta_0^2}\right)$ und b) einer neuen Bewegung $\left(\overline{\Gamma_x^2}\right)$, die durch eine Kraftwirkung des absorbierten Lichts hervorgerufen wurde[1]),

$$\overline{\Delta_i^2} = \overline{\Delta_0^2} + \overline{\Gamma_x^2} \qquad (2)$$

A. Über die erregende Kraftwirkung des Lichtes.

2. Welche Schlüsse über die Natur der Kraftwirkung lassen sich aus den Meßergebnissen ziehen?[2])

a) Aus dem Abs. 7 über die Symmetrie in der Erregung und aus der Tatsache, daß das m. Vq. der vergrößerten B. B. der Zeit linear proportional ist, d. h. daß die relative Vergrößerung der B. B. von der Zeit unabhängig ist, folgt notwendig, daß der Zuwachs $\overline{\Gamma^2}$ aus einer Bewegung stammt, welche ebenso molekular ungeordnet wie die natürliche Wärmebewegung ist. Wäre der Zuwachs eine Folge einer gerichteten Bewegung gewesen, wie sie z. B. die Ehrenhaftsche Photophorese vorstellt, so müßte die prozentuelle Vergrößerung für die zwei- und dreimal längeren Zeitintervalle rapid ansteigen. Der erste und wichtigste Schluß ist:

1) Abbildung 6 der zit. Abhandlung.

2) Daß es sich nicht um irgendeine sekundäre Folge der vom Lichte erwärmten Flüssigkeit handelt, ist aus den exp. Ergebnissen der Abs. 5 bis 8 evident. Bezüglich des Temperaturgefälles um das Teilchen herum verweise ich auf die erste Mitteilung in den Ann. d. Phys. **83**, 747. 1927.

Die Kraft, welche sich bei der Absorption des Lichtes äußert, ist molekular ungeordnet.

b) Aus den Ergebnissen des Absatzes 8 folgt, daß die Richtung der einzelnen Kraftelemente in die Ebene des magnetischen Vektors des Lichtes fällt. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Kraftrichtung mit der Richtung des magnetischen Vektors übereinstimmt, daß sie also ausschließlich transversal ist.

Wir haben daraus die erste Arbeitsaufgabe, die z-Komponente der B. B. zu messen, welche in die Richtung des Lichtes fällt.

c) Aus der übergroßen Diskrepanz zwischen der aus den Quantendruckimpulsen berechneten und der gemessenen Vergrößerung[1]) läßt sich schließen, daß unsere Kraftwirkung eine verhältnismäßig sehr große Energieabgabe auf das Massenteilchen zur Folge hat. Dieser Schluß ist um so mehr berechtigt, da man nach der Tab. IV erwarten kann, daß sich vielleicht unter Benützung eines engen aktiven Spektralgebietes mit noch kleineren spezifischen Lichtenergiedichten beträchtliche Erregungen erzielen lassen.

3. Die photokinetische Hypothese.

Durch einige der vorigen Schlüsse wurde ich dazu geführt, folgende Hypothese für die quantitative Erklärung der Erscheinung zu versuchen:

Die Absorption eines Lichtquants kann mit solcher Kraft verbunden sein, daß die Energie $h\nu$ des Quants sich zum Teil oder vollkommen in die kinetische Energie des absorbierenden Massenteilchens umwandelt. Sie ist durch die Gleichung

$$\alpha h\nu = \tfrac{1}{2} m v_0^2 \qquad (3)$$

ausgedrückt, wo m die Masse des Teilchens, v_0 seine durch die Absorption erlangte Anfangsgeschwindigkeit und α ein Bruch $\leqq 1$.

Diese Hypothese ist lediglich ein Ausdruck für den Energieerhaltungssatz. Der Bruch α ist nur deswegen zugefügt worden, damit ein Teil $(1-\alpha)$ der Energie, welcher sich vielleicht auf das suspendierende Mittel übertragen möchte, zur Befriedigung des Impulssatzes zur Verfügung stände.

Die letzte Gleichung paraphrasiert evident das bewährte Einsteinsche Gesetz für den photoelektrischen Effekt, und wir werden deshalb den vorausgesetzten Energieumsatz kurz photokinetischer Effekt nennen.

1) Physik. Zeitschr. **31**, 78—80, 1930.

4. Quantitative Erklärung der Erscheinung.

Dies wollen wir zuerst an einem numerischen Beispiel versuchen, welches uns ermöglicht, in das Wesen der Erscheinung besser einzudringen, und nachher wollen wir noch allgemein suchen, welchen Arbeitsnutzen die Hypothese bringen kann.

a) Numerisches Beispiel. Wir wählen dazu die an Energie ärmste Beobachtungsreihe 29, Tab. IV, mit der Hg-Lampe.

Das m. Vq. der photokinetischen Bewegung $\overline{\Gamma_x^2} = \overline{\Delta_t^2} - \overline{\Delta_0^2} = 110 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec, die Viskosität des Chloroforms $\zeta = 0{,}0055$, die Maße des Rußteilchens $m = 6{,}7 \cdot 10^{-14}$ g, die Größe $K = 6\pi\zeta r$ hat den Wert $2 \cdot 10^{-6}$ g/sec. Das Licht betrachten wir in grober Näherung als monochromatisch, von der mittleren Wellenlänge $0{,}5$ μ, den Bruch α nehmen wir gleich 1 oder von 1 nur sehr wenig abweichend. Nach dem vorausgesetzten Energieumsatz eines Lichtquants erwirbt das Teilchen nach (3) die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 11$ cm/sec. Sie ist zwar sehr groß, aber schon binnen $4 \cdot 10^{-7}$ sec vermindert sie sich infolge des großen Widerstandes der Flüssigkeit auf den 10^6ten Teil ihres Anfangswertes, so daß die elementare Verschiebung γ, zu welcher das Teilchen die Energie $h\nu$ gänzlich verbraucht, nur $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm beträgt[1]).

Ist die Photokinese rein transversal, wie es scheint, so fällt aus dem elementaren Verschiebungsquadrat γ^2 in die Achse x im Mittel $\overline{\gamma_x^2} = \frac{1}{2}\overline{\gamma^2} = 6 \cdot 10^{-14}$ cm². Soll das Teilchen die gemessene Zuwachsbewegung vollziehen, so verbraucht es dazu $\overline{\Gamma_x^2}/\overline{\gamma_x^2} = 180000$ Lichtquanten in einer Sekunde, und, da das Teilchen sich in einem Energiestrom von 0,003 watt/cm² befand, so findet man leicht, daß das verlangte Kontingent an Lichtenergie nur 1,9 Proz. jener Energie ausmacht, die das Teilchen getroffen hat. Für andere Beobachtungsreihen erhält man noch kleinere Energieausbeuten, welche unter einem Promille liegen.

1) Berechnet aus

$$m\frac{dv}{dt} = -Kv, \qquad (4)$$

$$\log \text{nat } v/v_0 = -Kt/m, \qquad (5)$$

$$\gamma = v_0 \int_0^\infty e^{-\frac{K}{m}t}\, dt. \qquad (6)$$

Siehe „Ableitung der Einsteinschen Formeln", diese Zeitschr. **30**, 82. 1929.

Die photokinetische Hypothese erlaubt die quantitative Erklärung der Erscheinung.

Die numerische Berechnung zeigte uns anschaulich, daß der photokinetische Energieumsatz submikroskopische, ungeordnete Bewegungen, die man als Zittern von sehr hoher Frequenz schlechthin bezeichnen kann, des das Licht absorbierenden Rußteilchens zur Folge hat.

b) Allgemeine Betrachtung. Es sei $dJ_a t$ die Energie des photokinetisch aktiven Spektralgebietes des Lichtstromes Jt und ν die Frequenz dieses Gebietes. Der photokinetisch absorbierte Quant $h\nu$ ermöglicht nach (6) dem Teilchen die elementare Verschiebung

$$\gamma = \sqrt{\frac{2mah\nu}{K^2}}. \qquad (7)$$

Setzen wir Transversalität voraus, so haben wir für das m. Vq.

$$\gamma_x^2 = \frac{mah\nu}{K^2}, \qquad (8)$$

und für das m. Vq. der totalen Photoverschiebung des Teilchens längst einer Achse

$$l_x^2 = \gamma_x^2 \frac{dJ_a t}{h\nu} = \frac{madJ_a t}{K^2}. \qquad (9)$$

Daraus für die relative Vergrößerung G nach der Definition dieser Größe (Abs. 2 loc. cit.) und nach der Gleichung (2), in Proz.,

$$G = 100 \frac{madJ_a}{12\pi\zeta r k T}, \qquad (10)$$

wo $k = R/N$.

Darnach soll die relative Erregung dem Ausdrucke $madJ_a/r$ proportional sein. Da wir die Abhängigkeit von dJ_a auf m nicht kennen, so läßt sich darüber nichts aussagen, wie es mit den Experimenten stimmt. Die relative Vergrößerung der B. B. ist von der Zeit unabhängig und der Viskosität umgekehrt proportional. Das würde gut mit den Meßresultaten stimmen. Dieselbe soll noch der absoluten Temperatur T umgekehrt proportional sein. Das bleibt experimentell zu untersuchen.

5. Analogien zwischen dem photoelektrischen und dem photokinetischen Effekte.

Die formelle Ähnlichkeit wurde schon oben erwähnt. Aber beide Effekte zeigen eine tiefe innere Analogie, so daß es berechtigt erscheint, der photokinetischen Hypothese nicht nur einen Arbeitswert, sondern auch einen wirklichen zuzuschreiben.

Beide photoenergetische Effekte zeigen Asymmetrien im linear-polarisierten Lichte[1]). Daß dies in zwei verschiedenen, zueinander senkrechten Richtungen geschieht, das beweist nur, daß es zwei selbständige, verwandte Effekte sind, von denen sich der eine auf die Elektrizität, der andere auf die Materie bezieht.

Vom ökonomischen Standpunkte aus sind sie beide in der Energieausbeute gleichsam verschwenderisch.

Da wir einige Lumineszenzerscheinungen als Folge eines inneren photoelektrischen Effektes betrachten können, so haben wir noch eine weitere Ähnlichkeit. Beide Effekte werden durch die weichen Wärmestrahlen ausgelöscht[2]).

B. Über die Dämpfung der Erregung durch weiche Wärmestrahlung.

6. Diese Erscheinung ist sehr schwer zu verstehen. Wenn wir uns fragen, ob vielleicht die Dämpfung der Erregung dadurch entstand, daß die Flüssigkeit zu hohe Temperatur erreichte, so finden wir in den Tab. VII und III und IV eine negative Antwort. Bei den Temperaturen von 23,7° wurde schon die Erregung gedämpft, dagegen bei den höheren Temperaturen von 28,3° usw. (Tab. III und IV) dauerte sie noch an. Aber auch in dem Falle, wenn es nicht so wäre, ist es nicht klar, wie man die üblichen Vorstellungen über den Einfluß der Wärme

1) Es wird hier an den selektiven photoelektrischen Effekt gedacht.

2) Die Erregung der B. B. durch Licht wurde als eine „Lumineszenzerscheinung in dem Gebiete der Wärmebewegung" bezeichnet. Um Mißverständnissen zuvorzukommen, sei dazu folgendes gesagt: Unter Lumineszenzerscheinungen versteht man bekanntlich jene physikalischen Vorgänge, welche zu solcher Energiestrahlung führen, die durch den thermischen Zustand der Materie nicht bedingt ist. Das Kennzeichen der Lumineszenzerscheinungen ist, daß sie, im Gegensatze zur schwarzen Strahlung, dem thermodynamischen Gleichgewichte nicht entsprechen. Sie haben regelmäßig Dissipation der Energie zur Folge. — Die natürliche B.B. ist eine Erscheinung des thermischen Gleichgewichtes, ebenso wie die schwarze Strahlung. Die erregte Bewegung ist es aber nicht. Diese entspricht einer höheren Temperatur, ebenso wie die Lumineszenzstrahlung erst bei enorm hohen Temperaturen mit der schwarzen Strahlung im Gleichgewichte stehen dürfte. An dem numerischen Beispiel haben wir anschaulich beobachten können, wie durch die Reibung die strahlende Energie zur Wärme entwertet wird. Der Einfluß der weichen Wärmestrahlung zeigt, daß die Parallele noch weitergeht, als man es erwarten und begreifen kann. Das alles weist darauf hin, daß zwischen den Strahlungsvorgängen und der molekularen Wärmebewegung kein prinzipieller Unterschied bestehen kann. — Die obige Bezeichnung scheint mir deshalb zulässig, und man soll sie in einem erweiterten Sinne des Begriffes „Lumineszenz" verstehen.

und der weichen Wärmestrahlung auf die Lumineszenzerscheinungen in unserem Falle zur Erklärung heranziehen könnte.

Da die Rußteilchen bekanntlich für weiche Strahlung grau oder sogar durchsichtig sind, so haben wir die Arbeitsaufgabe, zu untersuchen, ob vielleicht jede unabsorbierte Strahlung, auch die härtere, nicht dämpfend auf die Erregung einwirkt. Es muß weiter die Rolle des suspendierenden Wassers, welches die weiche Strahlung gut absorbiert, in der dämpfenden Wirkung experimentell geklärt sein, bevor man sich über das Wesen dieser Erscheinung verläßliche Vorstellungen machen kann.

Schluß.

Blicken wir auf die bisherigen experimentellen Untersuchungen unter dem Gesichtswinkel der gegebenen Erklärung noch einmal zurück, so lassen sich dieselben folgendermaßen interpretieren:

Es handelt sich im Grunde um Untersuchungen einer neuen ponderomotorischen Wirkung des Lichtes, welche infolge der quantenhaften Struktur der strahlenden Energie molekular ungeordnet ist und deswegen mit den üblichen physikalischen Makroapparaten nicht untersucht werden kann, denn diese sind dazu noch in der feinsten Ausführung (Lebedevsche Strahlungsdruckmessungen) riesenhaft groß. Die Photokinese überträgt im Vergleich zu dem Maxwellschen Strahlungsdruck sehr große Bewegungsenergie auf die Materiepartikeln, aber trotzdem dürfen diese nur Bruchteile von Billionstel Gramm besitzen, damit der photokinetische Energieumsatz beobachtbar wird.

Die B. B. ist bei den Untersuchungen eine Nebensache, sie übernimmt lediglich die Aufgabe des das Materieteilchen aufhängenden Fadens. Die B. B. ist insoweit ein Übel bei den Untersuchungen, als sie die photokinetische Bewegung an Größe übertrifft. Es ist zu hoffen, daß sich solche Stoffe und Bedingungen auffinden lassen, welche die Photokinese zu einem direkt beobachtbaren Phänomen machen werden.

Über die Allgemeinheit und Bedeutung, welche der Photokinese in der Natur vermutlich zukommen kann, sei noch bemerkt:

Sie ist wahrscheinlich der uns fehlende Prozeß, welcher die absorbierte Strahlungsenergie in die molekulare Wärmebewegungsenergie umsetzt. Es wäre auf diese Weise leicht zu begreifen, daß durch die Absorption der Strahlung von den Molekülen eines Körpers diese transversal und ungeordnet in Bewegung versetzt werden, so daß der Körper als Ganzes stehenbleibt und „erwärmt" wird. In der Richtung der Strahlung summieren sich bloß die einzelnen longitudinalen, kleinen Komponenten der Quantendruckimpulse zu dem resultierenden Maxwellschen Strahlungsdruck.

Eine zweite, spezielle, für die Lebewesen aber über jedes Maß wichtige Anwendung der Photokinese besteht darin, daß sie uns das Sehen ermöglicht. Aus unseren experimentellen Ergebnissen folgt notwendig, daß die schwarzen Pigmentkörner in der Außenseite der Netzhaut durch das absorbierte Licht in photokinetische submikroskopische und — infolge der quantenhaften Struktur des Lichtes — quasivibrierende Bewegungen versetzt werden, wodurch die Sehnervendigungen in den Stäbchen und Zapfen mechanisch gereizt werden. Und, wie wir wissen, jede mechanische Reizung des Sehnerven erweckt eigentümliche Empfindungen, welche wir als „Licht" bezeichnen. — Der zu dieser Aufgabe sehr zweckmäßige Bau der Retina, die bekannten physiologischen Bewegungen der Pigmentkörner in den Fortsätzen der Pigmentzellen und noch einige andere Gründe sprechen für die Richtigkeit dieses Gedankens[1]).

Nachtrag bei der Korrektur: Herr Prof. Dr. Fritz Weigert, Leipzig, hat den Verfasser brieflich aufmerksam gemacht, daß er schon vor 10 Jahren die Existenz einer transversalen Kraftwirkung der Strahlung ausgesprochen hat. Er schloß auf dieselbe aus seinen Untersuchungen über den Photodichroismus und die Photoanisotropie der Photochloridgelatineschichten, die vorher mit linear polarisiertem Lichte bestrahlt wurden. Für die vermutete mechanische Lichtwirkung hatte Weigert auch den Namen „photokinetisch" vorgeschlagen (Zeitschr. f. Phys. **2**, 1, 1920). Seine ursprünglichen Ergebnisse, die mit den neueren über die Farbenanpassung des Sehpurpurs (Weigert-Nakashima, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B. **7**, H. 1, 1930) ergänzt wurden, hatte Weigert zur Erklärung des Sehens heranzuziehen versucht (Pflüg. Arch., **190**, 177, 1921) und seine Theorie noch weiter herauszubilden beabsichtigt. [Die Weigertsche „Anpassungstheorie" des Farbensehens" ist prinzipiell verschieden von der Erklärung des Verfassers. Dort spielt die Hauptaufgabe eine „Anpassung" des Purpurs, hier die Stöße der Pigmentkörner.]

Bei dieser Gelegenheit muß noch ein „Transversaleffekt des Lichtes auf die Materie bei der Photophorese" (Wien. Anz. S. 91, 1920) von Ehrenhaft und Konstantinowski genannt werden. In welchem Verhältnisse alle diese Erscheinungen zueinander stehen das müssen künftige Untersuchungen klären.

1) Über den Ursprung der Gesichtsempfindungen wird voraussichtlich eine Note in Compt. Rend. erscheinen. Ein ausführlicherer Artikel ist in Phil. Mag. aufgenommen worden. Die böhm. Abh. ist in einer ärztlichen Zeitschrift erschienen (Časopis lék. čes. **69**, 9/10, 1930). Anmerkung bei der Korrektur.

Prag, I. phys. Institut der böhm. techn. Hochschule.

(Eingegangen 17. Dezember 1929.)

Über die Messung kleiner Kapazitätsänderungen mittels ungedämpfter elektrischer Schwingungen.

Von K. Niemeyer.

(Auszug aus der Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1929.)

I. Messung nach der Schwebungsmethode.

Zur Messung kleiner Kapazitäts- und Selbstinduktionsänderungen von der Größenordnung 10^{-4} und darunter sind fast ausschließlich solche Methoden in Gebrauch, die durch Überlagerung zweier hochfrequenter elektrischer Schwingungen niederfrequente Schwebungen erzeugen, die Schwebungsmethoden. Solche sind ursprünglich von Herweg[1]) und Pungs und Preuner[2]) angegeben und später von vielen Autoren in nur unwesentlicher Abweichung verwendet[3]).

Die Erfahrung hat gezeigt, daß diese sehr empfindliche Methode (relative Empfindlichkeit 10^{-6}) für manche Beobachter große Schwierigkeiten und Anlaß zu subjektiven Beobachtungsfehlern bietet. Herweg hat schon selbst darauf hingewiesen, daß es in gewissen Fällen vorteilhaft sein würde, an Stelle des Telephons ein Saitengalvanometer einzuschalten, die Schwebungen zu registrieren und mit einer gleichzeitig aufgenommenen Stimmgabelkurve zu vergleichen die subjektive Beobachtung also durch eine objektive zu ersetzen. Anordnungen, die das gleiche Ziel verfolgen, sind angegeben von Hammer[4]), von Jones und Tasker[5]), von Fritts[6]) und von Weihe[7]). Die Anordnungen haben aber zu einer Verringerung der großen Empfindlichkeit oder zu recht verwickelten Verfahren geführt.

II. Messung nach der Differentialmethode.

Eine Differentialschaltung zur Messung von Kapazitäten und Selbstinduktionen mit einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ gibt Falckenberg[8]) an. Die Verwendung von Differentialschaltungen an sich ist älteren Datums, Falckenberg vergrößert nur die Empfindlichkeit wesentlich durch Anwendung einer 200fachen Verstärkung. Die von ihm tatsächlich ausgenutzte Empfindlichkeit beträgt nur etwa 10^{-4}, die Empfindlichkeit von $2 \cdot 10^{-8}$ wird nach den hierbei gewonnenen Ergebnissen errechnet unter der Annahme, daß an einem genügend empfindlichen Galvanometer eine entsprechend geringere Stromstärke noch ablesbar ist. So bleibt zumindest fraglich, ob die Konstanz der Anordnung ausreicht, diesen günstigsten Fall zu verwirklichen. Die Erfahrungen, die mit anderen Anordnungen großer Empfindlichkeit gemacht sind, lassen dies zweifelhaft erscheinen. Zugleich muß mit Erhöhung der Empfindlichkeit die Voraussetzung der Entkopplung der beiden Differentialkreise immer sorgfältiger erfüllt werden; schon dabei würden bald Schwierigkeiten auftreten, die das Arbeiten mit der Anordnung sehr erschweren.

III. Messung nach Resonanzmethoden.

Die von älteren Autoren fast ausschließlich benutzten Resonanzmethoden[1]) benutzen zur Messung der Stromstärke einen Kristalldetektor in Verbindung mit einem Galvanometer. Da aber die Konstanz der Kontaktdetektoren sehr zu wünschen übrig läßt, kann eine große Empfindlichkeit mit diesen Anordnungen nicht erreicht werden. Erst Gunn[2]) benutzt eine Glühkathodenröhre als Gleichrichter und kann damit die Empfindlichkeit um ein Beträchtliches steigern. Gunn gibt eine Schaltung, in der eine Röhre an die Stelle des Kontaktdetektors getreten ist, die Röhre arbeitet dabei nach der einfachen Anoden-Gleichrichtung. Die gegenüber dem Kontaktdetektor weitaus größere Konstanz und Empfindlichkeit der Röhre kommt jedoch in dieser Schaltung noch nicht genügend zur Geltung, da die zweite Eigenschaft der Röhre, die Verstärkung, nicht voll ausgenutzt wird.

Um auch diese zur Erhöhung der Empfindlichkeit voll auszunutzen, ist es nur nötig, die Detektorschaltung der Röhre zu ersetzen durch die Audionschaltung mit Kompensation des Anodenruhestromes. Die Verstärkung ist in diesem Falle größer, da man den Arbeitspunkt in den Punkt größter Steilheit der Charakteristik verlegen kann.

Die Erzielung einer großen Empfindlichkeit erfordert eine sehr lose Kopplung zwischen Generatorkreis und Meßkreis und eine möglichst geringe Dämpfung des Meßkreises. Daß dabei die Amplitude klein bleibt, ist für die Benutzung

1) Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 572, 1919.
2) Pungs und Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
3) Übersicht: Blüh, Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926.
4) Hammer, Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg, 1920.
5) Jones und Tasker, Phys. Rev. **18**, 330, 1921.
6) Fritts, Phys. Rev. **21**, 198, 1923.
7) Weihe, Zeitschr. f. Hochfrequenztechnik **32**, 185, 1928.
8) Falckenberg, Ann. d. Phys. 4. Folge **61**, 167, 1920.

1) Übersicht: Blüh, Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926.
2) Gunn, Phil. Mag. 6. Serie **48**, 224, 1924; Referat: Zeitschr. f. Hochfrequenz **27**, 57, 1926.

der Anordnung zu Kapazitätsmessungen ohne Bedeutung, da es ja nur darauf ankommt, für eine bestimmte Verstimmung eine möglichst große Änderung der Amplitude, d. h. eine möglichst große Steilheit der Resonanzkurve zu erzielen. So wird man auch hier nicht den Resonanzpunkt selbst als Arbeitspunkt wählen, sondern den Punkt größter Steilheit auf der Resonanzkurve.

Die erforderliche Dämpfungsverminderung läßt sich in der gegebenen Anordnung in einfacher Weise erreichen durch Einführung einer Rückkopplung, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß nicht infolge zu fester Rückkopplung das Audion selbst zu Schwingungen erregt wird.

Mit dieser Anordnung wurde eine relative Empfindlichkeit für Kapazitätsmessungen von rund $8 \cdot 10^{-6}$ erreicht, dabei blieb eine beliebig gewählte Einstellung auf die Dauer von 8 bis 10 Minuten konstant.

IV. Messung nach der Phasensprungmethode.

Unter Benutzung der von Riegger[1]) angegebenen Phasensprungmethode hat Schuchmann[2]) eine Anordnung zur Regulierung der Tourenzahl von Hochfrequenzmaschinen entwickelt. Ihre Wirkungsweise beruht auf der Phasenverschiebung zwischen den Spannungen zweier gekoppelter Schwingungskreise, genauer auf der Änderung dieser Phasenverschiebung bei Verstimmung der Kreise gegeneinander. Die Empfindlichkeit der Anordnung ist außerordentlich groß.

Für die Wirkungsweise der Anordnung ist es grundsätzlich gleichgültig, welcher Faktor die Frequenzänderung verursacht. Angesichts der hohen Empfindlichkeit gegenüber Drehzahländerungen ist deshalb zu erwarten, daß mit der Schaltung eine brauchbare Methode zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen gegeben ist. Führt man demgemäß die Frequenzänderung herbei durch Veränderung der Kapazität eines Schwingungskreises und ersetzt das Differentialrelais durch ein Differentialgalvanometer, so ist grundsätzlich die Anordnung betriebsfertig für die Messung von Kapazitätsänderungen.

Wählt man als Schwingungserzeuger einen Röhrengenerator, der sehr nahe rein sinusförmige Schwingungen liefert, so können die in der Schuchmannschen Anordnung vorhandenen Zwischenkreise fortfallen, und es ergibt sich eine wesentlich vereinfachte Schaltung.

Mit dieser Anordnung wurde für die Messung von Kapazitätsänderungen eine relative Empfindlichkeit von $8 \cdot 10^{-6}$ erzielt, dabei blieb eine gewählte Einstellung auf die Dauer von 10 bis 12 Minuten konstant.

Die Art der Ablesung schaltet sowohl bei der Phasensprungmethode wie bei den angeführten Resonanzmethoden subjektive Fehler weitgehend aus. Demgegenüber bleibt die erreichte Empfindlichkeit etwas hinter der der Schwebungsmethoden zurück, auch sind immer noch mehrere Schwingungskreise mit mehreren Röhren erforderlich, so daß an manchen Stellen unbeabsichtigte Änderungen eintreten können, die das Meßergebnis fälschen würden. Wenn es auch gelingt, die Ursachen solcher Meßfehler weitgehend zu beseitigen, so bleibt es doch wünschenswert, durch eine geeignete Anordnung diese Fehlerquellen von vornherein in ihrer Zahl zu vermindern.

Naturgemäß ist dieses nicht möglich, solange die Verstimmung zwischen zwei miteinander gekoppelten Schwingungskreisen die Grundlage für die Messung bildet. Weiterhin habe ich deshalb untersucht, wieweit ein Röhrensender allein zur Messung von Kapazitätsänderungen zu verwenden und welche Empfindlichkeit dabei zu erzielen ist.

V. Messung mit einem Röhrensender allein.

Bei der Forderung auf größtmögliche Einfachheit der Schaltung kommt von vornherein nur ein Röhrensender mit Selbsterregung in Frage. Dabei wird die zum Steuern des Elektronenstromes erforderliche Wechselspannung am Gitter durch eine Rückkopplung mit dem erzeugten Anodenstrom gewonnen.

Die einfachste Art der Rückkopplung bildet ein Transformator, dessen Primärseite im Anodenschwingungskreis liegt, während die Sekundärseite dem Gitter die erforderliche Spannung zuführt. Zu beachten ist dabei, daß zwischen Gitter- und Anodenspannung eine Phasenverschiebung von 180° vorhanden sein muß, wenn die Schwingungen bestehen bleiben sollen. Bei falscher Polung des Transformators kann deshalb eine Selbsterregung nicht eintreten.

Bedingung für die Selbsterregung ist die Forderung, daß die Größe der durch die Rückkopplung gewonnenen Wechselspannung am Gitter eine solche Steuerwirkung ausübt, daß der Anodenwechselstrom in seiner alten Höhe erhalten bleibt.

Bekannterweise wird diese Bedingung ausgedrückt durch die Selbsterregungsformel $K = D$

1) Boedecker und Riegger, Wiss. Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern I, 126, 1920.
2) Schuchmann, Telefunkenzeitung VIII, Nr. 40/41, 29, 1925.

$\frac{1}{S \cdot \Re_A}$. Der Kopplungsfaktor K ist abhängig von der Art der gewählten Rückkopplung, der Durchgriff D eine durch die Konstruktion der Röhre bestimmte Konstante, die Steilheit S ist mit der Wahl bestimmter Betriebsbedingungen ebenfalls festgelegt, wenn zunächst davon abgesehen wird, daß im allgemeinen an Stelle eines festen Wertes der Begriff der mittleren Steilheit einzuführen ist.

Die letzte Größe der Selbsterregungsformel, der wirksame Widerstand $\Re_A$ im Anodenkreise, ist wiederum abhängig von der Art der Schaltung. In dem bereits vorausgesetzten Falle, daß die Primärwicklung des Rückkopplungsformators mit einem Kondensator den Anodenschwingungskreis bildet, besteht der Widerstand aus der Parallelschaltung einer Induktivität und einer Kapazität, muß sich also bei einer Änderung der Kapazität gleichfalls ändern.

Hand in Hand damit geht bei geeigneten Versuchsbedingungen eine Änderung des Schwingungszustandes, womit der Grundgedanke der Messung von Kapazitätsänderungen mittels eines Röhrensenders allein gegeben ist.

Die Parallelschaltung einer Induktivität L und einer Kapazität C hat den wirksamen Widerstand $\Re_A = \frac{L}{C \cdot R}$, wenn R den Ohmschen Widerstand des aus L und C gebildeten Schwingungskreises bedeutet und als mit L in einem Zweige liegend angenommen werden kann, was praktisch stets der Fall ist. Eine Verkleinerung von C hat demnach eine Vergrößerung von $\Re_A$ zur Folge und umgekehrt. Die vorher bestehende Gleichheit in der Selbsterregungsformel wird damit zu einer Ungleichheit, der Schwingungsvorgang erleidet eine Veränderung, insbesondere setzen die Schwingungen aus, wenn die Kapazität einen gewissen kritischen Wert unterschreitet.

Wie noch zu zeigen sein wird, erfolgt aber bei stetiger Verminderung der Kapazität kein unstetiges Aussetzen der Schwingungen, sondern eine zwar schnelle, aber durchaus stetige Verkleinerung der Amplitude, da auch die mittlere Steilheit der Charakteristik eine Veränderung erfährt derart, daß ein Weiterbestehen der Schwingungen mit verminderter Amplitude möglich ist. Allerdings hat dieses ganz bestimmte Versuchsbedingungen zur Voraussetzung, die noch zu besprechen sind.

Hiernach könnte man die Messung von Kapazitätsänderungen zurückführen auf die Beobachtung der Stromstärke im Schwingungskreis. Die Schaltung, nach Fig. 1, würde außerordentlich einfach sein, aber die Messung der Änderung der Stromstärke würde auf große Schwierigkeiten stoßen, wenn nicht die Empfindlichkeit der Methode recht gering bleiben soll. Dieses läßt sich leicht umgehen durch Ausnutzung der Tatsache, daß mit einer Änderung der Schwingungsamplitude auch eine Änderung des Anoden-

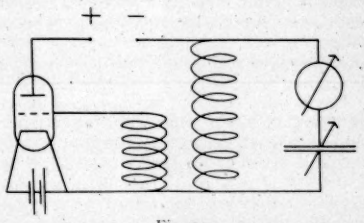


Fig. 1.

gleichstromes verbunden ist. Fig. 2 zeigt, wie der Strom i_S im Schwingungskreise und der Anodengleichstrom i_A bei Veränderung der Kapazität des Schwingungskreises einen analogen Verlauf nehmen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Beobachtung am Anodengleichstrom vorzunehmen.

Wählt man den Arbeitspunkt auf dem steilen Verlauf der Anodenstromkurve (Fig. 2) und

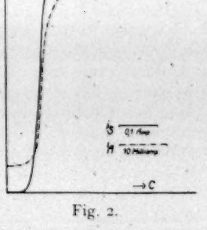


Fig. 2.

kompensiert den in diesem Falle fließenden Anodengleichstrom in geeigneter Weise, so kann vor der Anode ein hochempfindliches Drehspulgalvanometer Verwendung finden, das geringe Kapazitätsänderungen erkennen läßt.

Es ist bereits darauf hingewiesen, daß im allgemeinen mit einem konstanten Wert der Steilheit nicht gerechnet werden kann. Bei der Steuerung des Anodenstromes durch eine Wechselspannung am Gitter wird je nach der Größe der Amplitude ein mehr oder weniger großer Bereich der Charakteristik durchlaufen. Damit nimmt während einer Periode die Steilheit verschiedene

Werte an, da nur kurze Abschnitte der Charakteristik als gradlinig betrachtet werden können. Es ist deshalb nötig, mit einem mittleren Wert der Steilheit zu rechnen, der abhängig ist einmal von dem gewählten Ruhepunkt, zum andern von der Amplitude der Wechselspannung am Gitter. Bei großer Amplitude braucht keineswegs die größte mittlere Steilheit dann vorzuliegen, wenn der Ruhepunkt auf dem steilsten Teil der Charakteristik gewählt wird. Es kommt dabei ganz auf den sonstigen Verlauf der Charakteristik an.

Als mittlere Steilheit kann im allgemeinen die Steilheit der geraden Linie angenommen werden, welche die Endpunkte des ausgenutzten Teiles der Charakteristik miteinander verbindet. Exakt ist (nach Barkhausen) dieser Wert nur, wenn dieser Teil der Kurve von einer Parabel gedeckt wird, die bestimmt ist durch die beiden Endpunkte und den Ruhepunkt. Das ist aber mit hinreichender Annäherung der Fall, solange der obere Endpunkt unter dem Sättigungswert liegt.

Die Änderung der Amplitude bei Veränderung der Kapazität im Schwingungskreis kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Es sei die Kapazität zunächst so klein, daß die Selbsterregungsformel nicht erfüllt ist, und werde langsam vergrößert, bis die Schwingungen einsetzen. Dies kann so geschehen, daß die Amplituden von kleinen zu großen Werten stetig anwachsen, oder aber so, daß bei einer ganz bestimmten Kapazität die Amplitude sprunghaft einen großen Wert annimmt. Welcher dieser beiden Fälle eintritt, wird bestimmt durch den Ruhepunkt auf der Charakteristik im schwingungsfreien Zustand.

Beim Durchlaufen der Charakteristik geht bekanntlich der Wert der Steilheit von Null durch ein Maximum wieder auf Null. Liegt nun der Ruhepunkt an der Stelle der Charakteristik, an der beim Einsetzen der Schwingungen die mittlere Steilheit kleiner wird, so setzen die Schwingungen mit kleiner Amplitude ein, und diese vergrößert sich mit weiter zunehmender Kapazität jeweils nur so weit, daß die Selbsterregungsformel erfüllt ist. Man spricht in diesem Falle von einem weichen Schwingungseinsatz.

Umgekehrt erfolgt das harte Einsetzen der Schwingungen, wenn der Ruhepunkt an einer Stelle mit geringerer Steilheit liegt, wenn also beim Einsetzen der Schwingungen die mittlere Steilheit zunächst zu- und erst später wieder abnimmt. In diesem Falle nehmen die Schwingungen sprunghaft eine so große Amplitude an, daß die mittlere Steilheit denselben Wert hat wie die Steilheit der Charakteristik im Beginn des Schwingungseinsatzes, die dazwischen liegenden Werte größerer Steilheit werden übersprungen.

Nicht dieser Sprung an sich bildet den wesentlichen Unterschied, eine dadurch bedingte Erscheinung ist für die Meßtechnik noch wichtiger. Geht man wieder vom schwingungsfreien Zustand aus, vergrößert die Kapazität bis zur vollen Amplitude und verkleinert sie dann rückwärts, bis die Schwingungen aussetzen, so wird bei weichem Schwingungseinsatz in beiden Richtungen dieselbe Kurve durchlaufen. Das gleiche gilt für den Anodenstrom. Fig. 3 zeigt in Kurve *a*

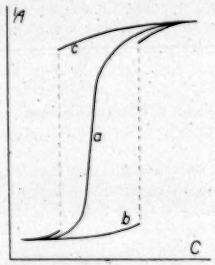


Fig. 3.

den Verlauf des Anodengleichstromes mit der Kapazitätsänderung. Für jede Einstellung des Kondensators, gleichgültig, ob eine Verkleinerung oder Vergrößerung der Kapazität vorangegangen ist, liegt nur ein Stromwert vor.

Anders im Falle des harten Einsetzens. Bei zunehmender Kapazität erfolgt das Einsetzen erst später als im ersten Falle, dann tritt der Sprung ein, und kurz darauf ist der Endwert der Amplitude erreicht. Wird nun die Kapazität wieder verringert, so bleiben die Schwingungen länger aufrechterhalten, bis der Sprung nach unten auftritt. Diesen Verlauf zeigen die Kurven *b* und *c* der Fig. 3, *b* für zunehmende, *c* für abnehmende Kapazität.

In dem zwischen *b* und *c* liegenden Bereich sind zwei verschiedene Zustände möglich. Es entstehen von selbst keine Schwingungen, aber einmal angeregte Schwingungen bleiben bestehen, können allerdings durch irgendeinen Schaltvorgang auch leicht zum Aussetzen gebracht werden. Daraus erhellt ohne weiteres, daß für Meßzwecke die Versuchsbedingungen auf jeden Fall so gewählt werden müssen, daß ein weiches Einsetzen der Schwingungen erfolgt, daß also beim Einsetzen die mittlere Steilheit abnimmt.

Die nach den voraufgegangenen Betrachtungen zu wählende Meßanordnung besteht aus einem Röhrensender mit induktiver Rückkopplung, in die Gitterzuleitung ist ein Hochohmwiderstand eingeschaltet, der durch einen Kondensator überbrückt ist. Eine an das Anodeninstrument gelegte Gegenspannung gestattet, den im ge-

wählten Arbeitspunkt fließenden Anodenstrom zu kompensieren.

Die Anordnung zeigt Fig. 4. Dem Kondensator im Schwingungskreis sind parallel geschaltet der zu beobachtende Kondensator C_x und ein Meßkondensator C_m. Die Kapazität des Schwingungskreises wird so eingestellt, daß der Arbeitspunkt an der steilsten Stelle der in Fig. 3 gezeich-

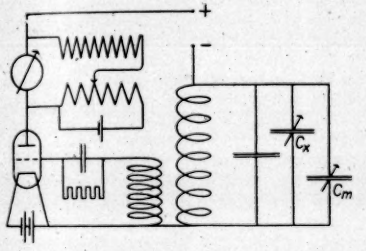


Fig. 4.

neten Kurve *a* liegt. Dann wird durch Anlegen der Gegenspannung der Anodenstrom kompensiert und der bisher erforderliche Nebenschluß zum Galvanometer abgeschaltet. Die Anordnung ist damit für die Messung kleiner Kapazitätsänderungen eingestellt.

Läßt man den zu beobachtenden Kondensator in der gewollten Weise sich ändern, so zeigt das Galvanometer einen Strom an, der durch entsprechende Nachstellung des Meßkondensators wieder auf Null gebracht wird. Die dazu erforderliche Nachstellung des Meßkondensators ist, abgesehen vom Vorzeichen, gleich der zu messenden Kapazitätsänderung.

Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Kapazität im Schwingungskreise angibt, soll eine möglichst große Steilheit aufweisen, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erzielen.

In der Anordnung fand Verwendung eine Wolframröhre von Telefunken, die alte RE 16; der Schwingungskreis enthielt eine Selbstinduktion von $L = 3{,}01 \cdot 10^4$ cm und einer Eigenkapazität von 6,5 cm, sowie einen Drehkondensator von 15 cm Anfangs- und 250 cm Endkapazität. Diesem parallel geschaltet war ein Meßkondensator, der über einen Bereich von etwa 4,2 bis 5,2 cm zu verändern war, er ist in Abschnitt VI beschrieben.

Für diese Verhältnisse wurde untersucht die Abhängigkeit der Steilheit der Anodenstromkurve (S gemessen in 10^{-6} Ampere für eine Kapazitätsänderung von 0,1 cm) einmal von der Größe des Ableitwiderstandes bei verschiedenen Gitterkondensatoren, dann von dem Wert des Gitterkondensators bei verschiedenen Ableitwiderständen. Ein Gitterkondensator von 100 cm und ein Ableitwiderstand von 0,5 Megohm ergaben die größte Steilheit von $S = 26 \cdot 10^{-6}$ Ampere für eine Kapazitätsänderung von 0,1 cm.

Zur Einstellung auf den Arbeitspunkt, der diese größte Steilheit ergab, war eine Kapazität von 58,2 cm erforderlich, das ergibt bei einer Spulenkapazität von 6,5 cm eine Gesamtkapazität von 64,7 cm. Die Wellenlänge betrug in diesem Falle etwa 95 m.

Das Galvanometer hatte eine Empfindlichkeit von $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Ampere pro Skalenteil, dabei ließ sich die Nulleinstellung noch etwa 5 Minuten konstant halten. Die Sicherheit der Einstellung wurde in folgender Weise geprüft: Nachdem der Anodenstrom für den Arbeitspunkt kompensiert war, wurde der Meßkondensator um einen bestimmten Betrag verändert, nach etwa 10 Sekunden auf den alten Wert zurückgebracht und die nunmehrige Einstellung des Galvanometers abgelesen. Eine solche Beobachtungsreihe ist in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Änderung des Meßkondensators in cm	Ausschlag des Galvanometers nach Zurückdrehen des Kondensators in Nullstellung								
0,015	0,0	+ 0,1	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
0,033	− 0,1		0,0	0,0	0,0	+ 0,1	0,0	0,0

Diese Reihe ist typisch für alle so durchgeführten Beobachtungen. Rund 20 Proz. der Einstellungen ergeben eine Abweichung um 0,1 Skalenteil vom Nullpunkt, wobei aber keine Richtung ausgezeichnet ist, wie es nach diesem Beispiel den Anschein haben könnte.

Diese Abweichungen müssen nicht notwendigerweise auf störende Schwankungen in der Meßanordnung zurückgeführt werden, geringe Ungenauigkeiten in der Einstellung können ebensogut die Ursache bilden, wenn auch diese Einstellung mit der größten Sorgfalt vorgenommen wurde. Deshalb erscheint es nicht ungerechtfertigt, bei einer Messung die Einstellung auf Zehntel Skalenteile genau vorzunehmen, vor allem in den doch meist vorliegenden Fällen, wo die Möglichkeit besteht, eine Messung mehrere Male durchzuführen und aus der Wiederholung das Ergebnis als Mittelwert zu gewinnen.

Bei der Empfindlichkeit des Galvanometers von $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ Ampere pro Skalenteil wäre demgemäß der Anodenstrom mit einer Genauigkeit von $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ampere einzustellen, dem entspricht aber nach den oben angegebenen Werten eine Kapazitätsänderung von $8{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und bei einer Gesamtkapazität von 64,7 cm eine relative Empfindlichkeit der Anordnung für Kapazitätsmessungen von $1{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit gelang nicht. Eine genauere Messung des Anodenstromes erwies sich als wertlos, da bei nur geringer Empfindlichkeitssteigerung kurzzeitige unregelmäßige Schwankungen von der Größenordnung 10^{-8} Ampere festzustellen waren, die spontanen Änderungen in der Röhre zuzuschreiben sind. Mit einer besonders ausgewählten Röhre wäre eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit durchaus möglich.

Bei der angegebenen Empfindlichkeit blieb eine willkürlich gewählte Einstellung auf die Dauer von 4 bis 5 Minuten konstant. Ist man gezwungen, eine länger dauernde Messung vorzunehmen, so muß auf diese höchste Empfindlichkeit verzichtet werden. Wird dann die Einstellung nur mit der halben Genauigkeit vorgenommen, so bleibt die Empfindlichkeit immer noch rund $2{,}5 \cdot 10^{-6}$, dabei läßt sich eine Einstellung auf die Dauer von 12 bis 15 Minuten konstant halten.

VI. Allgemeine Bemerkungen.

Wie bei allen Röhrenmessungen ist auch bei den angeführten Methoden sorgfältig darauf zu achten, daß Schwankungen der Betriebsspannungen und kapazitive oder induktive Beeinflussung der Apparatur von außen her vermieden wird. Bei den angestellten Beobachtungen wurde der Weg gewählt, die umgebenden geerdeten Kästen ziemlich groß zu bauen, so daß der Abstand von der eigentlichen Apparatur in jeder Richtung groß war. Die Montage der einzelnen Teile erfolgte an einer Mittelwand der Kästen, von der aus Hartgummistangen durch die vordere Kastenwand herausgeführt waren und die Bedienung ermöglichten.

Vor Beginn der Messungen muß die Anordnung eine Zeitlang im Betriebszustand eingeschaltet gewesen sein, damit sich ein Gleichgewichtszustand, besonders hinsichtlich der Temperaturverteilung im Innern der Kästen einstellen kann. Dazu erwies sich eine Zeit von mindestens einer halben Stunde als erforderlich.

Für den Ausgleich der zu beobachtenden Kapazitätsänderungen wurden zwei verschiedene Meßkondensatoren benutzt. Der erste war ein Zweiplatten-Luftkondensator, in dessen Luftzwischenraum eine Glasplatte meßbar eingeschoben werden konnte. Dem noch sicher ablesbaren Vorschub um $^1/_{100}$ mm entsprach eine Kapazitätsänderung von 0,00135 cm.

Später fand eine Reihenschaltung eines festen Kondensators von nur wenigen Zentimeter Kapazität mit einem normalen Drehkondensator Verwendung. Die Kapazität dieser Anordnung in Abhängigkeit von der Einstellung des Drehkondensators zeigt allerdings einen für Meßzwecke sehr ungünstigen Verlauf, wie Kurve *a* in Fig. 5 zeigt. Der untere stark abfallende Teil der Kurve läßt sich aber leicht unterdrücken, wenn man dem Drehkondensator durch Parallelschalten eines festen Kondensators eine genügend hohe Anfangskapazität gibt. In einer Zusammenstellung z. B. hatte der Drehkondensator (Nieren-

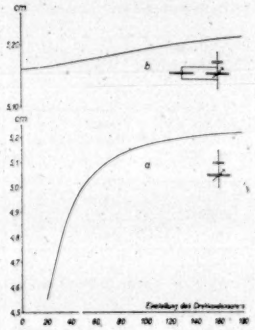


Fig. 5.

platten) 15 cm Anfangs- und 530 cm Endkapazität, ihm parallel lag ein Luftblockkondensator von 300 cm und in Reihe mit dieser Anordnung ein Zweiplattenluftkondensator von 5,250 cm Kapazität. Die Eichkurve dieser Zusammenstellung zeigt Kurve *b* in Fig. 5, sie weicht von einer geraden Linie nur wenig ab. Im Durchschnitt entspricht einer Verdrehung um 1 Grad des Drehkondensators eine Kapazitätsänderung der Gesamtanordnung um 0,0003 cm.

Zusammenfassung: Es werden verschiedene neue Kapazitätsmeßmethoden für sehr kleine Kapazitätsänderungen angegeben, von denen besonders die in Abschnitt V beschriebene sich durch größte Einfachheit und hohe Empfindlichkeit auszeichnet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Herweg im Institut für Hochfrequenzphysik der technischen Hochschule Hannover ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Herweg für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, herzlich danken.

(Eingegangen 15. März 1930.)

Die Absorptionsspektren der Dämpfe von Wismut und Antimon.

Neue Terme in den Bogenspektren beider Elemente.

Von Florencio Charola.

1. Einleitung.

Bekanntlich erleichtert das Studium der Absorptionsspektren der Metalldämpfe die Kenntnis der Spektralserien der Elemente, obschon von den Linien, die das Emissionsspektrum darstellen, zunächst in Absorption jene erscheinen müssen, deren Anfangsniveau derart ist, daß die Zahl der Atome, welche jenes aussenden, groß bei der verwendeten Temperatur ist, und somit also zuerst die Linien erscheinen, die ihren Ursprung in dem tiefsten Niveau haben und danach erst diejenigen der folgenden Niveaus, wobei vorausgesetzt ist, daß bei der verwendeten Temperatur eine genügend große Zahl angeregter Atome vorhanden ist.

Die Beziehung der Zahl der angeregten Atome zur Gesamtzahl aller Atome $\frac{N'}{N}$ ist durch die folgende Formel gegeben:

$$\frac{N'}{N} = J^{-\frac{E}{RT}}.$$

In vorliegender Arbeit haben wir die Absorptionsspektren von Wismut und Antimon untersucht, indem wir die Wirkung der Temperaturerhöhung auf die Struktur genannter Elemente beobachtet und schließlich neue Terme des Bogenspektrums dieser Elemente bestimmt haben, was uns gestattet, bis heute unklassifizierte Linien zu klassifizieren.

2. Experimentelle Resultate.

a) Versuchstechnik. Als Lichtquelle wurde der Wolframfunken unter Wasser verwendet, wie es R. G. Loyarte und A. T. Williams (1) in früheren Arbeiten angegeben haben. Als Erwärmungssystem diente der Ruer-Blochsche Kurzschlußofen mit Kohlewiderstand, wie er von Fonseca (2) beschrieben und von oben genannten Autoren modifiziert wurde (3).

Der verwendete Spektrograph ist das Hilgersche Modell E/4. Die benutzten Platten sind panchromatische Ilford Rapid Process und Schumann-Platten. b) Experimentelle Daten. Die Absorptionsspektren von Wismut und Antimon wurden von Hulburt untersucht (4) und zwar mit Unterwasser-Funken. Er erhielt für Wismut als Absorptionslinien die gleichen, die im Bogen umgekehrt erscheinen und für das Antimon die entsprechenden aber außerdem noch sieben neue Linien.

Narayan und Rao (5) beobachteten beim Wismut in Absorption die Linie 3067 und zwei Bandenspektren, eines zwischen 2600 und 2900 und das andere zwischen 6500 und 4500. Beim Antimon finden sie Absorptionslinien bei 2305 und 2250 und Banden zwischen 2305 und 2250 und zwischen 2830 und 3000.

Frayne und Smith (6) einerseits und Zumstein (7) andererseits untersuchen die Absorptionsspektren der beiden Metalle, indem sie eine Kohleröhre vermittelst eines Sauerstoff-Azetylen-Gebläses erwärmen. Die ersten Autoren machen keine Temperaturangaben; Zumstein versichert, im Falle des Wismuts eine Temperatur von ungefähr 1600° und im Falle des Antimons eine solche von 1400° erreicht zu haben. Da nun Frayne und Smith eine geringere Zahl von Linien erhalten haben als Zumstein, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die von diesen Autoren verwendete Temperatur geringer gewesen ist.

Ruark, Mohler, Foote und Chenault (8) beobachten in Absorption die gleichen Linien wie Frayne, dagegen nicht die Absorptionsbanden. Beim Antimon allein beobachten sie auch Absorptionsbanden. Die Temperatur, bei der das Spektrum aufgenommen wurde, ist aber auch nicht angegeben.

Grotrian (9) beobachtet die Linie 3067 für Wismut und Banden nur beim Antimon.

Die Tabellen VII und VIII enthalten die vollständigen Bogenspektren des Wismuts und Antimons. In den einzelnen Kolonnen sind die Wellenlängen in internationalen Ångström-Einheiten angegeben, die Frequenz im Vakuum, die Klassifikation nach Mc Lennan und Mc Lay (10), Toshniwall (11) und dem Autor. In den übrigen Kolonnen bedeutet das Zeichen +, daß die Linien in Absorption von den Autoren Grotrian (G), Narayan und Rao (N), Frayne (F), Ruark, Mohler usw. (R), Zumstein (Z) und dem Autor (Ch) für das Element Wismut beobachtet wurden. In der Kolonne „Beobachtungen" bedeutet der Buchstabe M: von Mc Lennan klassifizierte Linie, und die Buchstaben T und G: von Toshniwall beziehungsweise dem Autor klassifizierte Linien.

Die von uns angegebenen Resultate entsprechen den Absorptionsspektren, welche bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Diese schwankten zwischen 800 und 2000° C. Die Ofentemperatur hängt nach dem Jouleschen Gesetz von dem Strom und dem Kohlewiderstand ab, welch letzterer mit der Zeit wegen der Abnahme der Dicke der Wände zunahm.

Beim Wismut beobachten wir die Linien 2228, 2230, 2276 und 3067, außerdem ein Bandenspektrum, das bis zum Rot hineinreicht, zwischen 2672 und 2874 ÅE, und innerhalb dessen un-

gefähr 19 Bandenköpfe zu zählen sind, deren λ sich wir folgt bestimmt.

Tabelle I.

λ	λ	λ
2670,0	2730,0	2799,8
2681,5	2732,6	2813,0
2693,2	2745,0	2828,2
2701,9	2759,6	2842,9
2712,0	2772,7	2855,9
2722,0	2785,0	

In dem Maße, wie die Temperatur anstieg, vergrößerte sich auch die Dampfdichte und damit die Lichtabsorption.

Ähnliches gilt für das Antimon, in dessen Absorptionsspektrum man eine Bande ungefähr bei 2200 ÅE beobachtet, die sich bis zum Rot ausdehnt, wenn die Temperatur zunimmt. Ein weiteres Spektrum tritt auf, wenn die Temperatur auf 2800 bis 3000° steigt.

Vor der Aufnahme der Spektren der Metalldämpfe wurden einige Platten bei leerem Ofen, aber bei verschiedenen Temperaturen desselben belichtet. Wir konnten danach einige Absorptionslinien feststellen, die aber mit steigender Dauer der Heizung des Ofens schwächer wurden, auch an Zahl abnahmen, aber nie ganz verschwanden. Selbstverständlich wurden diese Linien bei den Spektren der Metalldämpfe nicht berücksichtigt.

3. Struktur der Spektren von Wismut und Antimon.

a) Anwendung der Hundschen Theorie. Da die Konfigurationen der Elektronen beider Elemente analog sind, so gelten für sie auch dieselben Terme, wenn man die Hundsche Theorie anwendet (12).

Wir geben zunächst die möglichen Konfigurationen der Elektronen genannter Metalle und die daraus folgenden Terme an.

Tabelle II.

Elektronen				Terme							
a) ns^2	np^3			$^4S_2$	$^2D_{23}$	$^2P'_{12}$					
b) ns^2	np^2	$(n+1)$	s	$^4P_{123}$	$^2P_{12}$	$^2D'_{23}$					
c) ns^2	np^2	nd		$^4F_{2345}$	$^4D'_{1234}$	$^4P_{123}$	$^2G'_{45}$	$^2F_{24}$	$^2D'_{23}$	$^2S'_1$	$^2P_{12}$
d) ns^2	np^2	$(n+1)$	p	$^4D_{1234}$	$^4P'_{123}$	$^4S_2$	$^2F'_{34}$	$^2D_{23}$	$^2P'_{12}$	$^2S_1$	

In den Tabellen III und IV für Wismut und Antimon befinden sich in der ersten Kolonne die Konfigurationen der Elektronen. In der zweiten Kolonne befinden sich die Quantenzahlen r, l, j der Terme, die aus jenen Konfigurationen hervorgehen, und die entsprechenden numerischen Werte befinden sich schließlich in der dritten Kolonne.

Tabelle III.

Wismut-Terme.

Elektronen	r, j, l	Numerische Werte
$6s^26p^3$	$^4S_2$	0
,,	$^2D_2$	11418,3
,,	$^2D_3$	15436,5
,,	$^2P'_1$	21659,0
,,	$^2P'_2$	33164,5
$6s^26p^27s^1$	$^4P_1$	32588,0
,,	$^4P_2$	43911,7
,,	$^4P_3$	48489,0
,,	$^2P_1$	45915,0
,,	$^2P_2$	51018,3

b) Neue Wismut-Terme. In der Tabelle V geben wir eine Übersicht der neuen Terme, welche wir gefunden haben und die uns gestatten,

Tabelle IV.

Elektronen	r, j, l	Numerische Werte
$5s^25p^3$	$^4S_2$	0
,,	$^2D_2$	8511,9
,,	$^2D_3$	9853,5
,,	$^2P'_1$	16394,4
,,	$^2P'_2$	18463,2
$5s^25p^26s^1$	$^4P_1$	43248,5
,,	$^4P_2$	45944,5
,,	$^4P_3$	48331,0
,,	$^2P_1$	46990,1
,,	$^2P_2$	49390,1

die Linien zu klassifizieren, die in den Tabellen angegeben sind.

Die mit Sternchen bezeichneten Terme wurden bereits von G. R. Toshniwall (13) und die mit + bezeichneten von Mc Lennan und Mc Lay (14) angegeben.

In dem gleichen Schema ist auch der wahrscheinliche Wert des azimutalen Quants angegeben, wobei das Auswahlgesetz besagter Quantenzahlen in Berücksichtigung gezogen ist. So ist z. B. der mit P'_1 bezeichnete Term wahrscheinlich P_2, da er gebildet ist aus einem Term $^4S_2$ mit einem $^2D_2$ und einem $^2P'_1$. Das interne Quant kann nicht 2 sein wegen des Auswahlgesetzes der internen Quantennummern.

Tabelle V.

Provisorische Bezeichnung	Wahrscheinliche Werte von l und j	Numerische Werte
X_1	P_2	37095,80
X_2	$P_2 \circ P_1$	40847,61
X_3 (*)	P_2	44816,0
X_4 (*)	P_2	44864,0
X_5 (*)	P_2	47371,0
X_6	$P_2 \circ D'_2$	48024,0
X_7	$P_2 \circ D'_2$	48882,0
X_8 (*)	$P \circ D'_2$	49459,0
X_9	D'_2	49993,72
X_{10}	$D \circ P$	50133,99
X_{11}	$P'_2 \circ P'_3$	51156,0
X_{12} (*)		51163,0
X_{13}	$D_2 \circ D_3$	51385,67
X_{14} (*)		52252,0
X_{15}	$P'_3 \circ P'_2$	52500,60
X_{16}	$D_{23} \circ F_{23}$	53877,54
X_{17} (*)		53975,0
X_{18}	$D'_2 \circ D'_3$	54152,37
X_{19}	D'_1	54253,8
X_{20}	P_2	56282,78
X_{21}	$D'_{1,2} \circ D'_3$	56364,16
X_{22} (*)	D'_2	56568,60
X_{23} (*)	$D_2, D_3, F_2 \circ F_3$	57057,93
X_{24} (*)	D_2	58272,05
X_{25}	D_2	60382,36
X_{26} (*)		64019,0
X_{27} (*)		66102,0

(*) Bereits von Toshniwall gefundene Terme.

c) Neue Antimon-Terme. In der Tabelle VI geben wir eine Übersicht der neuen von uns gefundenen Terme, die dem Bogenspektrum des Antimons entsprechen. Die daraus abgeleiteten Linien befinden sich in der Tabelle VII.

Tabelle VI.

Provisorische Bezeichnung	Wahrscheinliche Werte von l und j	Numerische Werte
X_1	F_3	25611,93
X_2	P_2	25962,24
X_3	F_3	26030,0
X_4	F_3	33300,47
X_5	D	33500,0
X_6	D	33707,10
X_7	$P_2 \circ P_3$	35993,0
X_8	P_2	44919,0
X_9	D_2	50250,0
X_{10}	D_2	51458,0
X_{11}	D_3	53198,0
X_{12}	$P_2 \circ P_3$	53442,0
X_{13}	P_2	53527,0
X_{14}	D	54870,0
X_{15}	P_2	55117,0
X_{16}	D_2	55232,0
X_{17}	D_2	55726,0
X_{18}	D_2	56151,0
X_{19}	D_2	56697,0
X_{20}	S_2	56732,0
X_{21}	F	56843,0
X_{22}	$S_1 \circ S_2$	57596,0
X_{23}	D	58745,0
X_{24}	D	61385,0
X_{25}	D	61806,0

Wie beim Wismut befinden sich in der ersten Kolonne die provisorische Bezeichnung, in der zweiten die wahrscheinlichen Werte der azimutalen und internen Quanten und in der dritten die numerischen Werte.

4. Besprechung der Resultate.

Um die Absorptionsspektren des Wismuts und Antimons zu erhalten, mußten wir Spektrogramme bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen, um zu verhindern, daß die Bandenspektren die Absorptionslinien verdeckten.

Wie man aus Tabelle I ersehen kann, rühren alle beobachteten Absorptionslinien des Wismuts aus dem tiefen Term $^4S_2$ her, was mit der Theorie übereinstimmt; folglich entspricht dem folgenden Niveau $^2D_2$ der Wert 11418,3.

Die Anwendung der Formel $\frac{N'}{N} = l^{-\frac{E}{RT}}$ auf das Niveau $^2D_2$ und die Temperatur von 1000° C besagt, daß ein einziges Atom von je 333 333 sich in diesem Niveau befinden muß. Bei der Temperatur von 1800° (absolut) ist der Wert $\frac{N'}{N} = \frac{1}{10\,000}$. Beide Resultate lassen es verständlich erscheinen, warum in Absorption nur Linien des tiefsten Niveaus erscheinen, obgleich Wismutdämpfe, die sich bei 1800° (absolut) bilden, so dicht sind, daß eine starke Lichtabsorption eintritt, und daher die Linien, die aus dem Niveau $^2D_2$ herrühren und nur mit schwacher Intensität auftreten, überhaupt nicht beobachtet werden können.

Für das Antimon sind die Werte von $\frac{N'}{N}$ bei einer Temperatur von 2300° (absolut) und für die verschiedenen Niveaus die folgenden:

$$\text{Niveau } {}^2D_2 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{200}$$

$$\text{Niveau } {}^2D_3 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{500}$$

$$\text{Niveau } {}^2P'_1 = \frac{N'}{N} = \frac{1}{25000}$$

Diese Resultate stimmen mit den experimentell erhaltenen überein und mit der Klassifikation der Linien vermittelst der von uns gefundenen Terme, mit Ausnahme der Linie 2306, die sich aus $^2P_2 - X_{26}$ ableiten läßt. Dies ist wenig wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß bei dem gegebenen hohen Wert des Terms 18463,2 sich nur ein Atom von je 100000 in besagtem Niveau bei der angegebenen Temperatur befinden kann.

Zusammenstellung der klassifizierten Linien in den Bogenspektren von *Bi* und *Sb*.

Tabelle VII.

Wismut.

λ I. A.	ν in vacuo	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	R.	Z.	Ch.	
2061,73	48487,38	8R	$^4S_2 - {}^4P_3$					+		M
2110,263	47372,39	8R	$^4S_2 - X_5$					+		T
2133,624	46853,75	7R	$^2D_2 - X_{21}$							T
2134,308	46838,73	8R								
2152,914	46434,01	7R								
2153,532	46420,30	4R								
2156,949	46347,16	9R								
2164,098	46194,08	4R								
2176,618	45928,37	6R	$^4S_2 - {}^2P_1$					+		M
2189,586	45656,41	6R	$^2D_2 - X_{23}$							T
2203,12	45396,57	4u								
2214,121	45150,54	3	$^2D_2 - X_{22}$							T
2224,205	44945,86	2	$^2D_2 - X_{21}$							C
2228,240	44864,48	6R	$^4S_2 - X_4$			+	+	+	+	T
2230,626	44816,49	8R	$^4S_2 - X_3$			+	+	+	+	T
2276,578	43911,97	5R	$^4S_2 - {}^4P_2$			+	+	+	+	M
2281,345	43820,23	1u								
2309,3	43289,82	4U								
2328,24	42938,70	2u								
2333,795	42835,50	3	$^2D_3 - X_{19}$							C
2354,481	42459,20	1	$^2D_2 - X_{16}$							C
2369,174	42195,90	1								
2400,896	41638,43	8R	$^2D_3 - X_{23}$							T
2409,62	41487,69	2u								
2430,454	41132,09	2u	$^2D_3 - X_{22}$							T
2433,4	41082,29	3U	$^2D_2 - X_{15}$							C
2448,057	40836,35	4	$^4S_2 - X_2$							C
2489,4	40158,21	5U								
2499,295	39999,23	2								
2515,686	39738,63	6R	$^2D_2 - X_{11}$							C
2524,520	39599,58	7R	$^2D_2 - {}^2P_2$							M
2532,5	39474,81	2U								
2582,148	38715,87	1	$^2D_2 - X_{10}$							C
2594,028	38538,57	1								
2600,61	38441,04	0	$^2D_3 - X_{16}$							C
2627,928	38041,46	8R	$^2D_2 - X_8$							T
2696,763	37070,51	6R	$^2D_2 - {}^4P_3$							M
2730,505	36612,44	5R	$^2D_2 - X_6$							C
2780,528	35953,81	7R	$^2D_3 - X_5$							T
2798,698	35720,39	2	$^2D_2 - X_{11}$							C
2809,625	35581,48	8R	$^2D_3 - {}^2P_2$							M
2863,754	34908,97	3	$^2P'_1 - X_{22}$							T
2883,81	34666,21	1u								
2892,905	34557,22	1u	$^2D_3 - X_1$							C
2897,982	34496,69	10R	$^2D_2 - {}^2P_1$							M
2938,310	34023,25	10R								
2944,28	33954,26	0	$^2D_3 - X_8$							T
2989,045	33445,77	9R	$^2D_2 - X_4$							T
2993,344	33397,74	9R	$^2D_2 - X_3$							T
3024,646	33052,13	8R	$^2D_3 - {}^4P_3$							M
3034,908	32940,37	3r								
3067,732	32587,93	9R	$^4S_2 - {}^4P_1$	+	+	+	+	+	+	M
3076,672	32493,24	3	$^2D_2 - {}^4P_2$							M
3397,208	29427,52	5R	$^2D_2 - X_2$							C
3405,234	29358,17	2R	$^2P'_1 - {}^2P_2$							M
3510,853	28474,99	6R	$^2D_3 - {}^4P_2$							M
3596,108	27799,94	3R	$^2P'_1 - X_8$							T
3775,745	26477,35	1								
3887,935	25713,34	2	$^2P'_1 - X_5$							T
3888,224	25711,42	2								
3912,895	25549,32	1								

Tabelle VII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	ν in vacuo	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	R.	Z.	Ch.	
4121,518	24256,09	5	$^2P'_1 - {}^2P_1$							M
4121,843	24254,17	5								
4220,49	23699,86	1								
4254,152	23687,28	1								
4308,173	23205,19	4	$^2P'_2 - X_{21}$							C
4308,532	23203,26	4	$^2P'_1 - X_9$							C
4492,605	22252,58	1	$^2P_1 - {}^4P_2$							M
4492,970	22250,77	1								
4613,153	21661,58	1	$^2D_3 - X_1$							C
4615,589	21659,66	1u								
4692,32	21305,48	1u								
4722,190	21170,71	10								
4722,542	22169,13	10	$^2D_2 - {}^4P_1$							M
4722,831	21167,84	10								
4733,776	21118,90	2r								
5209,3	19191,11	1u	$^2P_1 - X_2$							C
5297,836	18870,39	1u								
5486,6	18221,17	1u	$^2P'_2 - X_{13}$							C
5508,9	18147,42	1u								
5552,234	18005,78	7r								
5599,41	17854,08	3	$^2P'_2 - {}^2P_2$							M
5718,81	17481,32	2								
5742,585	17411,97	3r	$^4P_1 - X_9$							C
6134,860	16295,79	2	$^4P_4 - X_7$							C
6184,99	16163,71	2U								
6364,75	15707,20	1u								
6475,73	15438,02	3								
6476,24	15436,80	3	$^4P'_1 - X_6$							C

Tabelle VIII.

Antimon.

λ I. A.	ν in vacuo	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	H.	Z.	Ch.	
2023,86								+		
2068,38	48331,51	2	$^4S_2 - {}^4P_3$					+		M
2079,63	48070,09	1								
2098,47	47638,57	2	$^2D_2 - X_{18}$							C
2117,28	47215,44	2	$^2D_2 - X_{17}$							C
2127,46	46989,95	3	$^4P_2 - {}^2P_1$				+	+		M
2137,11	46777,35	3								
2139,76	46719,43	3	$^2D_2 - X_{16}$				+			C
2141,76	46675,81	3					+			
2145,04	46604,41	3	$^2D_2 - X_{15}$				+			C
2158,97	46303,78	4	$^2D_3 - X_{18}$							
2175,88	45943,98	5	$^4S_2 - {}^4P_2$					+		M
2179,26	45872,72	4R	$^2D_3 - X_{17}$							C
2201,39	45411,63	3	$^2P'_1 - X_{25}$							C
2203,03	45377,82	2	$^2D_3 - X_{16}$							C
2208,52	45265,03	3	$^2D_3 - X_{15}$				+		+	C
2212,48	45184,03	1								
2220,81	45014,56	2	$^2D_2 - X_{12}$				+		+	C
2222,05	44989,45	2								
2225,00	44929,80	2	$^2D_2 - X_{12}$				+		+	C
2262,54	44184,41	3								
2289,01	43673,51	3	$^2D_3 - X_{13}$							C
2293,47	43588,59	4	$^2D_3 - X_{12}$							C
2306,48	43342,74	4	$^2P'_2 - X_{25}$		+				+	C
2311,59	43248,63	6R	$^4S_2 - {}^4P_1$		+			+	+	C
2329,09	42922,03	2								
2352,20	42500,37	2								

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	$\nu_{\text{in vacuo}}$	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	N.	F.	H.	Z.	Ch.	
2360,50	42350,94	3	$^2P'_1 - X_{23}$							C
2373,65	42116,34	4								
2383,626	41940,09	4								
2395,215	41737,18	2	$^2D_2 - X_9$							C
2422,149	41290,15	3								
2426,363	41201,43	4	$^2P'_1 - X_{22}$							C
2445,531	40878,52	4	$^2D_2 - {}^2P'_2$							M
2474,585	40398,61	4	$^2D_3 - X_9$							C
2478,339	40337,42	2	$^2P'_1 - X_{20}$							C
2480,453	40303,05	3	$^2P'_1 - X_{19}$							C
2481,752	40281,95	3	$^2P'_2 - X_{23}$							C
2510,544	39820,02	3	$^2D_2 - {}^4P_3$							M
2514,565	39756,34	2	$^2P'_1 - X_{18}$							C
2528,541	39536,62	6R	$^2D_3 - {}^2P'_2$							M
2554,650	39132,57	3	$^2P'_2 - X_{22}$							C
2574,088	38837,09	4	$^2P'_1 - X_{16}$							C
2598,079	38478,49	6R	$^2D_2 - {}^2P'_1$ $^2D_3 - {}^4P_3$							M M
2612,315	38268,80	4	$^2P'_2 - X_{20}$							C
2614,199	38241,23	1	$^2P'_2 - X_{19}$							C
2614,694	38233,94	2								
2652,608	37687,54	4	$^2P'_2 - X_{18}$							C
2670,657	37432,86	5R	$^2D_2 - {}^4P_2$							M
2682,764	37263,94	4	$^2P'_2 - X_{17}$							C
2692,272	37132,34	3	$^2P'_1 - X_{13}$ $^2D_3 - {}^2P_4$							C M
2718,910	36768,57	4	$^2P'_2 - X_{16}$							C
2727,222	36656,51	3	$^2P'_2 - X_{15}$							C
2769,939	36091,24	5R	$^2D_3 - {}^4P_4$		+				+	M
2851,115	35063,72	2	$^2P'_2 - X_{13}$ $^2D_3 - X_8$							C C
2877,919	34737,16	5R	$^2D_2 - {}^4P_1$ $^2P_2 - X_{11}$							M C
3029,824	32995,64	4R	$^2P'_1 - {}^2P'_2$ $^2P'_2 - X_{10}$							M C
3232,537	30926,55	4R	$^2P'_2 - {}^2P'_2$							M
3267,497	30595,67	4R	$^2P'_1 - {}^2P'_1$							M
3383,150	29559,80	3	$^2P'_1 - {}^4P'_2$							M
3504,451	28526,53	2	$^2P'_2 - {}^4P'_2$							M
3637,830	27481,11	3	$^2P'_1 - {}^4P'_1$							M
3722,787	26853,99	3	$^2P'_2 - {}^4P_1$							M
4033,562	24785,01	3								
5490,331	18208,79	1								
5556,084	17993,31	2								
5567,963	17954,92	1								
5599,762	17852,96	1								
5602,113	17845,47	2								
5632,002	17750,76	4								
5660,778	17660,53	1								
5691,071	17566,52	2								
5700,29	17538,11	0	$^2P_2 - X_7$							C
5707,494	17515,97	2	$^2D_2 - X_3$							C*
5730,314	17446,22	2	$^2D_2 - X_2$							C
5774,551	17312,57	3	$^2P'_1 - X_6$							C
5782,150	17289,82	3								
5813,97	17195,19	0								
5844,72	17104,73	0	$^2P_1 - X_5$ $^2D_2 - X_1$							C C
5912,160	16909,62	2	$^2P_1 - X_4$							C
6081,14	16439,74	0								
6097,633	16395,27	3								
6112,70	16354,87	0								
6178,61	16180,40	0	$^2D_3 - X_3$							C
6204,51	16112,86	0	$^2D_3 - X_2$							C
6332,220	15787,92	3								

Tabelle VIII. (Fortsetzung.)

λ I. A.	ν in vacuo	I	Klassifikation	Absorptionsresultate						Beobachtungen
				G.	*N.*	*F.*	*H.*	*Z.*	*Ch.*	
6345.955	15753,72	2	$^2D_2 - X_1$							*C*
6388.324	15649,24	2								
6392.175	15639,83	3								
6405.406	15607,52	2								
6505.404	15367,60	1								
6558.150	15244,00	3	$^2P_2 - X_6$							*C*
6564.052	15230,25	3								
6611.411	15121,20	3								
6648.134	15037,67	2	$^2P_2 - X_5$							*C*

5. Schlußfolgerungen.

1. Wir haben das Absorptionsspektrum des Wismuts und Antimons vermittelst des elektrischen Ofens untersucht, und zwar bei Temperaturen, die für Wismut zwischen 800 und 1500° C und für Antimon zwischen 1000 und 2300° C lagen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines optischen Pyrometers festgestellt.

2. Unsere Resultate stimmen in bezug auf die erwähnten Spektren mit denjenigen von Narayan und Rao für Antimon und mit denjenigen von Ruark, Mohler, Foote und Chenault und Narayan und Rao für Antimon überein.

3. Die Anwendung der Gleichung $\frac{N'}{N} = l^{-\frac{E}{RT}}$ gibt Resultate, die mit den experimentellen übereinstimmen, obschon, da die Zahl der angeregten Atome beim Wismut ziemlich klein ist, allein die Linien in Absorption erscheinen, die dem tiefsten Niveau ^4S entsprechen. Beim Antimon werden außerdem einige Linien beobachtet, die von den ^2D folgenden Niveaus herrühren. Diese Folgerungen sind in voller Übereinstimmung mit der Theorie von Hund.

4. Wir konnten 17 neue Terme des Bogenspektrums des Wismuts aufstellen, außer den bereits von G. R. Toshniwall und Mc Lennan und Mc Lay gefundenen. Beim Bogenspektrum des Antimons haben wir 25 neue Terme festgestellt. Für einige der Terme beider Spektren haben wir die wahrscheinlichsten azimutalen und internen Quantenzahlen in Übereinstimmung mit dem Auswahlprinzip angegeben.

Mit Hilfe der aufgefundenen Terme wurden viele Linien des Bogenspektrums beider Metalle klassifiziert.

Ich möchte die Arbeit nicht beschließen, ohne meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. A. T. Williams für Belehrungen und Ratschläge zu danken, ebenso für die Anregung zu dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. R. G. Loyarte für seine freundlichen Ratschläge und Anweisungen.

Literatur.

1) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribución al Estudio de las Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de La Plata **4**, p. 235, 1928.
2) A. Fonseca, Contribución usw. **2**, p. 175, 1918.
3) R. G. Loyarte und A. T. Williams, Contribución usw. **4**, p. 485, 1928 und Physik. Zeitschr. **30**, p. 69, 1929.
4) R. O. Hulburt, Physic. Review **24**, p. 29 ff., 1924.
5) A. L. Narayan und K. L. Rao, Phil. Mag. **50**, p. 647, 1925.
6) J. Frayne und A. W. Smith, Phil. Mag. **7**, p. 737, 1926.
7) R. V. Zumstein, Phys. Rev. **29**, p. 209, 1927.
8) Ruark, Mohler, Foote und Chenault, B. of Stand. Scient. Papers **19**, p. 468, 1924.
9) W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **18**, p. 169, 1923.
10) J. C. McLennan und A. B. McLay, Trans. of the Royal Soc. of Canada **21**, p. 70, 1927.
11) G. R. Toshniwall, Phil. Mag. **4**, p. 774, 1927.
12) McLennan und McLay und Smith, Proc. Royal Soc. (A) **112**, p. 76, 1926.
13) G. R. Toshniwall, Phil. Mag. **4**, p. 775. 1927.
14) J. C. McLennan und A. B. McLay, Trans. of Royal Soc. of Canada **21**, pag. 71, 1927.

La Plata, Instituto de Física de la Universidad, Februar 1930.

BESPRECHUNGEN.

A. Hay, Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie. Bd. IV. Erzeugung und Prüfung lichtempfindlicher Schichten. Lichtquellen. Bearbeitet von M. Andresen, F. Formstecher, W. Heyne, R. Jahr, H. Lux, A. Trumm. 8°. 344 S. m. 126 Fig. 1. Auflage. Wien, J. Springer. 1930. RM 36.—, geb. RM 39.—.

Der „physikalische Gehalt" der 6 Beiträge, aus denen der vorliegende 4. Band des Handbuches von Hay besteht, ist sehr verschieden groß. In dem 1. Abschnitt, „Die künstlichen Lichtquellen in der Photographie" (32 Seiten, 6 Abb.) gibt H. Lux zunächst eine knappe, klare Zusammenstellung der Strahlungsgesetze, des Schwärzungsgesetzes, Empfindlichkeitskurven für Auge und orthochromatische Platte, und beschreibt dann die für Aufnahmen in Frage kommenden elektrischen Lampen. — Der 2. Abschnitt, „Das Magnesium als künstliche Lichtquelle in der Photographie" von M. Andresen (50 Seiten, 20 Abb.) handelt von den verschiedenen möglichen Oxydationsmitteln, den Zeit- und Blitzlichtapparaten, von Flammengröße, Brenndauer, Intensität. Eine Zahl möge hier angeführt werden: Die Verbrennung von 1 g Agfa-Blitzlichtpulver ergibt $7 \cdot 10^4$ Meter-Sekunden-Kerzen. — Der für den Physiker interessanteste Abschnitt ist „Die Sensitometrie" von F. Formstecher (131 Seiten, 58 Abb.). Nach einer Besprechung der photometrisch verwendbaren Lichtquellen werden die zahlreichen Methoden zur gesetzmäßigen Schwächung des Lichtes abgehandelt. (Der Ref. vermißt hier die Anführung der Hansenschen Stufenblende.) Es folgt eine Beschreibung der Densitometer, etwa 35 photographischer Photometer und Mikrophotometer. Die für den Physiker besonders wichtigen registrierenden Mikrophotometer sind allerdings recht stiefmütterlich behandelt. Lichtelektrische Zellen hält der Verfasser für schlechter als Thermoelemente, da sie „sehr geringe Lebensdauer" haben und da „der Galvanometerausschlag in keiner einfachen Beziehung zur Beleuchtungsstärke steht". Dagegen werden die folgenden Kapitel, welche die Schwärzungsgesetze sowie Theorie und Praxis der Tonwiedergabe sehr eingehend behandeln, auch dem Physiker Neues und Interessantes bringen. — Die drei letzten Abschnitte: R. Jahr, „Die Fabrikation photographischer Trockenplatten" (34 Seiten, 8 Abb.), W. Heyne, „Die Filmfabrikation" (30 Seiten, 12 Abb.), und A. Trumm, „Die Herstellung photographischer Papiere" (77 Seiten, 22 Abb.) geben einerseits einen Einblick in die hochentwickelte Technik und lassen andererseits erkennen, wie sehr besonders die Herstellung guter Platten noch immer eine Sache der praktischen Erfahrung ist. Der Entdeckung von Sheppard über die Bedeutung der Thiokarbamide für die Empfindlichkeit der Emulsion wird anscheinend in der Praxis keine überragende Bedeutung beigemessen.

In allen Abschnitten gestatten zahlreiche Literaturnachweise bei Bedarf auf die Originalarbeiten zurückzugreifen. v. Angerer.

Berichtigung

zu der Arbeit von W. Jazyna, „Thermodynamische Wärmeleitungstheorie", Physik. Zeitschr. **31**, Nr. 6, 253—264, 1930.

Auf Seite 253, rechte Spalte, 7. Zeile von unten,

statt: $\sum \frac{m_i w_i^2}{2}$ muß es heißen: $d \sum \frac{m_i w_i^2}{2}$.

Auf Seite 256, Gleichung (15),

statt: $\frac{\epsilon T}{c_\eta} \frac{\epsilon K}{c_\eta}$ muß es heißen: $D \frac{\epsilon T}{c_\eta} \frac{\epsilon K}{c_\eta}$.

Auf Seite 261, Gleichung (47),

statt: c_v muß es heißen: c_p.

Auf Seite 255, linke Spalte, Fußnote 3),

statt: Integrale muß es heißen: Integralzeichen.

Tagesereignisse.

Anschließend an die Weltkraftkonferenz in Berlin hält die **Internationale Elektrotechnische Kommission** ihre siebente Volltagung in Stockholm, Kopenhagen und Oslo vom 27. Juni bis 9. Juli ab. Die letzte Volltagung der IEC fand 1927 in Bellagio (Italien) statt.

Die Eröffnung der Vollversammlung und die Begrüßung der Teilnehmer findet am 27. Juni in Kopenhagen durch die Vertreter der einladenden dänischen, norwegischen und schwedischen National-Kommittees statt. Alle technischen Sitzungen werden vom 30. Juni bis 5. Juli in Stockholm abgehalten, die Ratssitzung und die Hauptversammlung als Abschluß der Tagung in Oslo am 9. Juli.

Während der Tagung wird die Möglichkeit zu einem Ausflug nach Visby, der Stadt der Ruinen und Rosen auf der Ostseeinsel Gotland, geboten.

Nach Beendigung der Arbeitssitzungen in Stockholm findet die Tagung in Oslo ihren Abschluß.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Ludwig August Sommer (bisher in Göttingen) für Physik (nicht, wie **31**, 240, 1930 angegeben, für Meteorologie.)

Ernannt: Der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Ernst Terres in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin, der frühere ord. Professor an der Universität Greifswald Dr. Theodor Vahlen zum ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien, Dr. Ing. Serg. Wosnessensky Dozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Moskau zum ord. Professor für analytische Chemie an derselben Hochschule.

Doktorjubiläum: Der ord. Professor der Physik und physikalischen Chemie an der Universität Zagreb Dr. Ivan Plotnikow begeht am 15. Juni 1930 das 25jährige Jubiläum seines Doktorates.

Gestorben: Der wissenschaftliche Hilfsarbeiter an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin Dr. F. Stark.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.